Zur Kenntnis des Gerbprozesses.

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
hohen philosophischen Fakultät
der
Universität Leipzig

vorgelegt von

Johann von Schroeder
aus Riga, Rußland.

DRESDEN 1909
Theodor Steinkopff, Verlagsbuchhandlung.

Angenommen von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion auf Grund der Gutachten der

Herren LE BLANC und BECKMANN.

LEIPZIG, den 2. Juli 1909.

Der Prokanzellar

Köster.

Die Arbeit erscheint gleichzeitig im Verlage von **Theodor Steinkopff, Dresden,** als selbständige Broschüre.
(Sonderdruck aus **„Kolloidchemische Beihefte“,** Monographien für reine und angewandte Kolloidchemie. Herausgegeben von Dr. **Wo. Oswald.**)

Dem Andenken meines Vetters

Dr. Paul von Schroeder

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545810_0026

Einleitung.

Trotzdem die Gerberei ein sehr altes Gewerbe ist, dessen Technik eine außerordentlich hohe Stufe erreicht hat, so ist sie doch eigentlich bis jetzt rein empirisch geblieben. Der Grund dazu ist in der ungenügenden Berücksichtigung der kolloiden Natur der in Frage kommenden Substanzen — der Haut und des Gerbstoffes — zu suchen. Mit der schnellen Entwicklung der Chemie der Kolloide ist auch für die Gerberei der Grund gelegt, auf welchem sich die mannigfaltigen Erfahrungen, welche im Laufe der vielen Jahre gesammelt worden sind, unter einheitliche Gesichtspunkte werden fassen lassen.

Die ersten Versuche, in den Prozeß des Gerbens, der Bildung von Leder aus der tierischen Haut unter dem Einflusse der Gerbstoffe wissenschaftliche Gesichtspunkte hineinzubringen, rühren von Seguin her, der das Leder als salzähnliches Produkt der Wechselwirkung von Haut (Base) und Gerbstoff (Säure) ansah. Berzelius und Dumas definierten Leder als Vereinigung der beiden Bestandteile Haut und Gerbstoff, ohne auf die nähere Natur des Vorganges einzugehen. Diese „chemische" Auffassung blieb dann bestehen, da man nichts besseres an ihre Stelle zu setzen wußte, bis Knapp[1]) im Jahre 1859 darauf hinwies, daß das Leder keine chemische Verbindung sein könnte, da die Menge des von der Haut aufgenommenen Gerbstoffes zur Haut in keinem stöchiometrischen Verhältnis stände, sondern von der Konzentration des Gerbstoffes abhinge.

Auch seine anderen Gründe sind bemerkenswert, insbesondere der, daß viele chemisch so verschiedene Stoffe, wie Tannin und die anderen organischen Gerbstoffe, Alaun, Chromsulfat und Formaldehyd als Gerbmittel funktionieren können. Er sieht den Gerbprozeß als einen

[1]) Dingler's polyt. Journ. **149**, 305 (1859).

physikalischen an, dadurch bedingt, daß „mittelst der Flächenanziehung die beiden aufeinanderwirkenden Stoffe sich in Wasser unlöslich machen". Seine Auffassung beruht also darauf, daß er der Flächenanziehung die wesentliche Rolle bei der Aufnahme des Gerbstoffes durch die Hautfaser zuschreibt, ein Begriff, über den er selbst noch eine unklare Vorstellung hatte, der aber, wie bald gezeigt werden wird, einen durchaus richtigen Kern enthält.

Geradezu zahllos sind die Theorien über das Wesen der Gerbung, die im Laufe der Zeit entstanden sind, doch braucht hier auf sie nicht eingegangen zu werden, da sie fast alle dadurch gekennzeichnet sind, daß sie die wesentliche Grundlage der Gerbung, die kolloide Natur des Gerbstoffes sowohl als auch die der Haut, nicht berücksichtigen. Erst in neuerer Zeit sind Arbeiten erschienen, welche die Vorgänge beim Gerben unter diesen Gesichtspunkten betrachten.

Die Adsorption[1].

Da im folgenden vielfach von den Adsorptionserscheinungen die Rede sein wird, erscheint es zweckmäßig, die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten derselben an dieser Stelle zu behandeln. Unter Adsorption versteht man jede Konzentrationsänderung, die an Grenzflächen beobachtet wird und die durch die Grenzflächenspannung bedingt wird. Im folgenden handelt es sich immer um die Grenzflächenspannung fest-flüssig, doch sei darauf hingewiesen, daß sich dieser Fall prinzipiell nicht von der Adsorption in anderen Systemen unterscheidet; das Wesentliche ist immer, daß die Konzentration in der Grenzfläche eine andere ist, als in den anderen Teilen des Systems. Vergrößert man die Grenzfläche fest-flüssig einer Lösung, indem man sie mit einem unlöslichen festen Körper, der eine große Oberfläche besitzt, also etwa Kohlepulver, gepulvertes Kaolin, Wolle, Baumwolle, Seide, Meerschaum, Tonerde u. a., in Berührung bringt, so kann man je nach der Natur des Lösungsmittels, des gelösten Stoffes und der Menge der angewandten festen Substanz — des Adsorbens — eine verschiedene Veränderung der Konzentration derjenigen Teile der Lösung, in welchen keine Berührung mit dem festen Körper stattfand, beobachten.

Die Konzentration in der Grenzflächenschicht läßt sich nicht messen, abgesehen von experimentellen Schwierigkeiten schon deshalb nicht, weil es einen stetigen Uebergang der Konzentration von den äußersten Teilen der Grenzflächenschicht zu den inneren Schichten der Lösung

[1]) Das ist die „Flächenanziehung" Knapp's.

geben muß. Die Konzentrationen in der Grenzflächenschicht lassen sich aber ohne weiteres vergleichen, wenn man die Konzentration der Lösung vor und nach der Adsorption kennt und die Annahme macht, daß die Oberfläche des Adsorbens seiner Masse proportional ist.

Bezeichnet man die adsorbierte Menge mit x (gewöhnlich in Millimolen), die Menge des Adsorbens in Gramm mit m und die Konzentration der Lösung nach der Adsorption mit c, so gibt die Gleichung $\frac{x}{m} = \beta c^{1/p}$, worin β und $1/p$ Konstanten sind, die Abhängigkeit der drei Größen x, m und c voneinander wieder. Die Bedeutung der Konstanten ergibt sich, wenn man die Gleichung logarithmiert. Es ist dann $lg \frac{x}{m} = lg \beta + 1/p \, lg c$ die Gleichung einer geraden Linie. Trägt man die Werte für $lg \frac{x}{m}$ auf die Ordinatenachse, die für $lg c$ auf die Abszissenachse ein, so ist $log \beta$ das Stück der Ordinate, welches die Gerade herausschneidet, und $1/p$ die Tangente des Winkels, den die Gerade mit der Abszisse bildet. In den vielen Arbeiten über die Adsorption hat sich diese Gleichung bewährt, Näheres darüber findet man bei Freundlich[1]).

Letzterer fand auch noch eine andere Funktion für die Adsorption. Untersuchte man die Abhängigkeit der Adsorption von der Anfangskonzentration a und der Menge des Adsorbens, so ergab sich empirisch: $\frac{v}{m} ln \frac{a}{a-x} = \lambda$, worin λ eine Konstante ist, wenn die Anfangskonzentration a konstant gehalten wird, und v das Volum der Lösung bedeutet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **57**, 385 (1907).

I. TEIL.

Die Adsorption von Tannin durch Kohle, Tonerde und Hautpulver.

Stiasny[1]) hat wiederholt darauf hingewiesen, daß man Hautpulver ebenso wie Kohle als Adsorbens benutzen kann, da sich dabei dieselben Gesetzmäßigkeiten ergeben. Daraus zieht er den Schluß, daß die Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut auch eine Adsorption sei. Er zeigte unter anderem, daß Hautpulver aromatische Säuren stärker adsorbiert als aliphatische und daß Essigsäure und die gechlorten Essigsäuren, trotz ihrer so verschiedenen Affinitätskonstanten, von Hautpulver gleich stark adsorbiert werden. Ein gleiches Verhalten dieser Säuren hatte Freundlich (loc. cit.) beobachtet, als er Kohle als Adsorbens benutzte. Diese Uebereinstimmung ist geradezu frappant und zeigt deutlich, daß Hautpulver sich als Adsorbens genau so wie Kohle verhält. Eine andere Frage ist es hingegen, wie Gerbstoffe, also kolloide Lösungen, adsorbiert werden, denn bis jetzt liegen keine Untersuchungen über die Adsorption von Kolloiden vor. Es war sehr wahrscheinlich, daß dabei Erscheinungen, die von der kolloiden Natur abhängen, auftreten würden.

Außer Stiasny haben auch Herzog und Adler[2]) darauf hingewiesen, daß die Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut eine Adsorption sei. Sie stützen sich auf Versuche, bei denen sie unter Verwendung von Hautpulver als Adsorbens den Gerbstoffen chemisch nahestehende Stoffe (Resorzin, Pyrogallol, Brenzkatechin u. a.) adsorbieren lassen und dabei eine Adsorption finden. Der Schluß, den sie aus ihren Untersuchungen ziehen, ist nicht bindend, denn das, worauf es ja bei der Gerbung gerade ankommt, die Wechselwirkung zweier Kolloide, ist nicht genügend berücksichtigt worden. Wenn die oben genannten

[1]) Collegium **304**, 118 (1908). Koll.-Zeitschr. **2**, 257 (1908).
[2]) Koll.-Zeitschr. **2**, II. Suppl., S. III (1908).

Stoffe den Gerbstoffen chemisch nahe stehen, so unterscheiden sie sich doch dadurch wesentlich von ihnen, daß sie richtige, die Gerbstoffe aber kolloide Lösungen bilden. Letzteres[1]) ist im Verein mit der Fähigkeit, Eiweiß und Gelatine zu fällen, eine charakteristische Eigenschaft aller chemisch oftmals voneinander stark verschiedenen Gerbstoffe, und es wird sich noch genügend zeigen, daß nur dann Gerbung eintritt, wenn jene Eigenschaften vorhanden sind.

Die Frage blieb noch offen, wie der Gerbstoff von der Haut aufgenommen wird. Wenn es auch wahrscheinlich war, daß auch in diesem Falle die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \beta c^{1/p}$ gelten würde, so erschien es doch zweckmäßig, diese wichtige Frage näher zu untersuchen und insbesondere die kolloide Natur des Gerbstoffes und der Haut zu berücksichtigen. So ergab sich dann als das Ziel vorliegender Arbeit, in diese Fragen einige Klarheit zu bringen.

Zunächst war es wichtig zu sehen, wie sich eine Gerbstofflösung einem bekannten Adsorbens, wie Kohle, gegenüber verhält.

Ehe aber die experimentellen Ergebnisse besprochen werden, sollen noch einige Bemerkungen über die Gerbstoffe vorausgeschickt werden. Zu den vorliegenden Versuchen wurde als Gerbstoff ausschließlich Tannin verwandt, das als typischer Repräsentant der Gerbstoffe auch den Vorteil der leichten quantitativen Ermittlung bietet.

Tannin ist amorph. In Wasser ist es kolloid gelöst, wie das hohe Molekulargewicht von ca. 3500 nach den Messungen Paternós[2]) beweist. Eine Lösung in Alkohol oder Eisessig ergibt das normale Molekulargewicht 322, entsprechend der Formel $C_{14}H_{10}O_9$. Die wässerige Lösung ist trübe, dialysiert schlecht und hat nur geringe Leitfähigkeit für den elektrischen Strom. Nach Quincke[3]) ist die Oberflächenspannung einer zehnprozentigen Tanninlösung um 29 Proz. kleiner als die reinen Wassers.

Das hier benutzte Präparat (purissimum levissimum) war von der chemischen Fabrik E. Schering bezogen worden. Die Bestimmung geschah nach der v. Schroeder-Löwenthal'schen Methode (Titration mit $KMnO_4$ mit Verwendung von indigschwefelsaurem Natrium als Indikator). Diese Titration ist nicht sehr genau, der mittlere Fehler beträgt etwa zwei Proz.

---

[1]) Bezieht sich nicht auf Formaldehyd und andere Gerbstoffe, welche offenbar nur chemisch wirken.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 457 (1899).

[3]) Drud. Ann. **10**, 509.

Die zu den folgenden Versuchen verwandte Kohle war ein Präparat (Blutkohle von E. Merck), das Freundlich[1]) Masius[2]) und Morawitz[3]) benutzt hatten, so daß gelegentlich ihre Messungen mit den meinigen verglichen werden können.

Adsorption von Tannin durch Kohle und Tonerde aus alkoholischer Lösung.

Es war sehr wahrscheinlich, daß Tannin aus alkoholischer Lösung, in der es ja einfaches Molekulargewicht zeigt, in normaler Weise adsorbiert werden würde. Der Versuch bestätigte diese Annahme vollkommen. Die Ausführung der Versuche geschah folgendermaßen: Es wurde die Tanninlösung von bestimmtem Gehalt mit dem Adsorbens geschüttelt und einige Zeit stehen gelassen, worauf das Adsorbens durch Zentrifugieren von der Lösung getrennt wurde.

Ein zur Titration geeignetes Volum der Lösung wurde in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingedampft. Durch wiederholtes Eindampfen mit Wasser wurde für völlige Entfernung des Alkohols gesorgt. Trotz der erhöhten Fehlerquelle, die durch das Verdampfen des Alkohols bedingt war, zeigen die Resultate ein sehr befriedigendes Bild.

Die Konzentration c der Lösung ist in Gramm pro Liter angegeben, das $\frac{x}{m}$ sind Milligramme Tannin pro Gramm Adsorbens.

Tabelle 1a.

Adsorption von Tannin durch Kohle in alkoholischer Lösung.

$^1/_p = 0{,}13$

$\frac{a}{v}$ (Anfangskonzentration des Tannin) Proz.	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	λ gef.	λ ber.
1	7,96	50,8	50,3	5,76	—
	6,26	46,8	46,9	5,84	—
0,333	1,75	38,8	40,4	16,1	15,5
0,1	0,33	33,7	31,7	56,0	—

In gleicher Weise wurden Adsorptionsversuche mit gewachsener Tonerde von H. Wislicenus[4]) angestellt.

---

[1]) loc. cit. S. 3.

[2]) Die Adsorption in Gemischen, Dissertation (Leipzig 1908).

[3]) Unveröffentlichte Dissertation.

[4]) Koll.-Zeitschr. 2, II. Suppl., S. XI (1908).

Tabelle 1b.

Adsorption von Tannin durch Tonerde in alkoholischer Lösung.

$^1/_p = 0{,}1$

$\frac{a}{v}$ Proz.	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	λ gef.	λ ber.
1	7,87	98,9	98,1	9,9	—
	6,21	92,8	96,3	11,9	—
0,333	1,70	83,5	85,4	34,9	34,0
0,1	0,69	77,5	78,8	119	—
	0,25	74,9	72,3	115	—

Die Werte $\frac{x}{m}$ gef. und ber. zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung. Die Werte $\frac{x}{m}$ ber. wurden nach einem von Freundlich [1]) angegebenen graphischen Verfahren berechnet, ebenso die Werte für λ ber. Die Adsorption von Tannin durch Kohle und Tonerde läßt sich also in diesem Falle, wo das Tannin eine richtige Lösung bildet, in ausgezeichneter Weise durch die Adsorptionsisotherme $\frac{x}{m} = \beta\, c^{1/p}$ beschreiben. Es sei bemerkt, daß die Konstante $^1/_p$ einen recht kleinen Wert gegenüber dem gewöhnlichen beobachteten von ca. 0,5 hat.

Während also die Verhältnisse in alkoholischer Lösung sehr einfach lagen, traten bei der Adsorption in wässeriger Lösung kompliziertere Erscheinungen auf. Es sei bemerkt, daß die Adsorption von Kolloiden bisher so gut wie gar nicht untersucht worden ist. Wislicenus [2]) hat gezeigt, daß Tannin von Tonerde nach der Adsorptionsisotherme aufgenommen wird. Freundlich und Losev [3]) haben die Adsorption von halbkolloiden Farbstoffen durch Kohle, Wolle, Baumwolle und Seide gemessen und auch die Gültigkeit der Adsorptionsisotherme bestätigen können. Es ist aber nicht nötig, daß kolloide Lösungen sich bei der Adsorption wie wahre verhalten, denn ihre Oberflächeneigenschaften sind bisher so wenig untersucht, daß ein abweichendes Verhalten nicht wundernehmen darf. Jedenfalls können auch elektrische Erscheinungen bei der Adsorption von Kolloiden eine Rolle spielen, wie aus den Arbeiten von Michaelis und Ehrenreich [4]) hervorgeht.

[1]) loc. cit. S. 3.
[2]) loc. cit. S. 6.
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 (1907).
[4]) Biochem. Zeitschr. **10**, 283 (1908).

Wie schon erwähnt, hat Wislicenus die Adsorption von Tannin durch Tonerde untersucht. Da er aber keine Zahlen angibt, habe ich die Messungen wiederholt.

Es wurde dabei zunächst beobachtet, daß die Endkonzentration sich relativ langsam einstellte, im Gegensatz zu den Beobachtungen von Freundlich (loc. cit.), welcher bei den meisten von ihm untersuchten Stoffen fand, daß das Gleichgewicht sich praktisch im Laufe der ersten zehn Minuten herstellte. Die Konzentration einer Tanninlösung, welche mit Tonerde geschüttelt wurde, zeigte im Laufe von mehreren Tagen noch eine Abnahme. Erst vom vierten Tage an hielt sie sich konstant. Da man befürchten mußte, daß das Tannin dabei eine Zersetzung erfuhr, so wurde die Bestimmung der Konzentration bei allen Versuchen vorgenommen, nachdem die Lösung mit dem Adsorbens etwa zehn Minuten gestanden hatte. Die so gewonnenen Resultate sind in Tabelle 2 angeführt. Die Messung geschah hier, wie überall, wo nicht ausdrücklich was anderes angegeben, bei Zimmertemperatur.

Tabelle 2.

Adsorption von Tannin durch Tonerde in wässeriger Lösung.

$^1/_p = 0{,}22$

$\frac{a}{v}$ Proz.	m	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	λ gef.
1	0,200	9,17	206 (?)	—	—
	0,500	7,58	242	260	36,2
	1,00	5,31	220	240	31,7
	2,00	1,91	202	190	41,4
0,333	0,100	1,33	237 (?)	—	135
	0,300	0,93	180	165	120
	0,500	0,49	152	148	140
0,1	0,100	0,70	156	152	182
	0,300	0,31	112	121	198
	0,500	0,083	92	94	250

Die mit einem (?) bezeichneten Werte fallen aus der geraden Linie heraus; sie sind deshalb zur Bestimmung von $\frac{x}{m}$ ber. nicht herangezogen worden. Die Uebereinstimmung der Werte $\frac{x}{m}$ gef. und ber. ist nicht gerade glänzend. Es muß dabei aber berücksichtigt werden, daß die Isotherme keine vollständig gerade Linie ist. Sie

steigt bei kleinen Werten von $lg\,c$ und $lg\,\frac{x}{m}$ steiler an als bei größeren Werten. Das spricht sich auch in dem Gang der Differenzen von $\frac{x}{m}$ gef. und $\frac{x}{m}$ ber. aus. Diese Erscheinung ist auch sonst beobachtet worden; so fand Freundlich z. B. bei der Essigsäure, daß die Adsorptionsisotherme konkav gegen die Abszissenachse war, allerdings war die Krümmung nicht so stark wie bei Tonerde—Tannin.

Die Werte von λ sind hier nicht mehr konstant, es ist deshalb natürlich von einer Berechnung von λ nach der graphischen Methode von Freundlich abgesehen worden.

Immerhin geht doch aus diesen Messungen hervor, daß die Adsorption von Tannin durch Tonerde durch die Adsorptionsisotherme in befriedigender Weise dargestellt wird.

Anders liegen jedoch die Verhältnisse bei der Kohle. Auch hier wurde zunächst untersucht, wie rasch sich die Endkonzentration einstellt, was ja, wie schon erwähnt, in den meisten bisher untersuchten Fällen sehr schnell geht. Bei der Adsorption von Tannin durch Kohle trat aber eine dauernde Konzentrationsabnahme ein, wie aus der nächsten Tabelle ersichtlich ist. Es sind dabei die Resultate absichtlich in Kubikzentimeter Titrierflüssigkeit angegeben, und zwar aus dem Grunde, weil man nicht sicher sein kann, ob das, was man titriert, auch wirklich Tannin ist. In der Tabelle entspricht jeder Zahl ein einzelner Versuch. Die Zahlen sind also nicht so gewonnen, daß man einem Kohle-Tanninlösungs-Gemisch nach verschiedenen Zeiten ein gewisses Volum zur Bestimmung entnahm.

Tabelle 3.

Abnahme der Konzentration einer Tanninlösung, die mit Kohle in Berührung steht.

$v = 50$ ccm

Anfangskonzentration des Tannins	0,1 Proz. = 9,8 ccm $KMnO_4$	1 Proz. = 18,7 ccm $KMnO_4$	1 Proz. = 18,7 ccm $KMnO_4$
Gramm Kohle	0,250	1,00	1,50
Zeit (Tage)			
0	6,3	14,8	13,9
2	3,7	13,7	—
4	3,5	—	—
6	3,2	—	—
10	—	11,6	10,1
15	—	11,0	—
21	1,2	—	—

Aus diesen Versuchen geht deutlich hervor, daß die Konzentration der Tanninlösung stetig abnimmt. Es sei darauf hingewiesen, daß von verschiedenen Autoren in anderen Fällen, wo ein gelöster Stoff mit Kohle zusammengebracht wurde, ebenfalls eine dauernde Konzentrationsabnahme beobachtet worden ist. So fand z. B. Freundlich[1]) diese Erscheinung beim Phenylthiokarbamid, Jorissen[2]) und Masius[3]) bei Oxalsäure, Davis[4]) bei Jodlösung.

Zunächst wurde die Adsorption nach zwei Tagen gemessen; die Punkte im $lg\,c - lg\,\frac{x}{m}$-Diagramm lagen aber so unregelmäßig, daß von einer Adsorptionsisotherme dabei nicht die Rede sein konnte. Be-

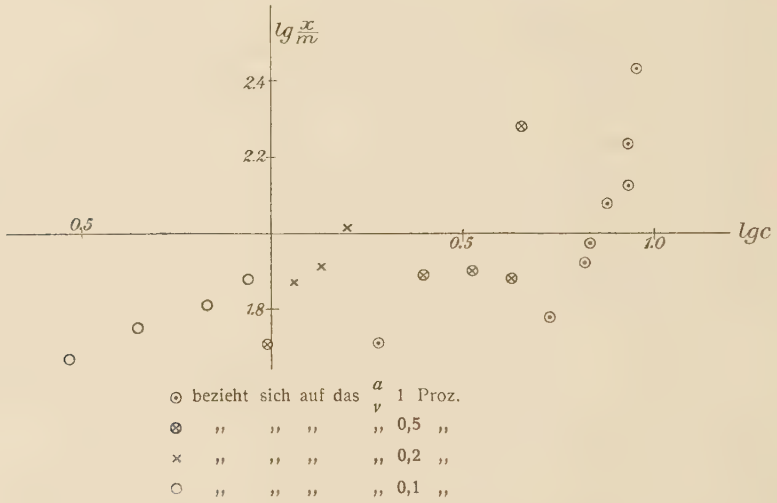

Fig. 1 (Adsorption von Tannin in wässeriger Lösung durch Kohle).

sonders auffallend war es, daß die Punkte, die einem kleinen c entsprachen, höher lagen als bei großem C, während doch die Gleichung $\frac{x}{m} = \beta\, c^{1/p}$ ein umgekehrtes Verhalten verlangt. Das deutet wohl an, daß hier eine chemische Zersetzung eintritt.

Darauf wurde nun die Konzentration bestimmt, nachdem Kohle und Tanninlösung nur ganz kurze Zeit, etwa fünf Minuten in Berührung gewesen waren, in der Hoffnung, daß die Verhältnisse dadurch

---

[1]) loc. cit. S. 4.
[2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 521.
[3]) loc. cit. S. 6.
[4]) Journ. of the Chem. Soc. **91**, 1666 (1907).

etwas klarer sein würden. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate lassen darauf schließen, daß anfangs in der Tat eine Adsorption vorliegt, wenn auch regelmäßige Abweichungen vorhanden sind.

Man sieht dieses, wenn man die Werte für $lg \frac{x}{m}$ und $lg\, c$ der folgenden Tabelle in ein Diagramm einträgt (s. Fig. 1). In der Tabelle sind absichtlich die Logarithmen angegeben, um die Uebersicht zu erleichtern.

Auch hier sind die Werte von c Gramm im Liter und $\frac{x}{m}$ Milligramme adsorbiertes Tannin pro Gramm Kohle.

Tabelle 4.

Adsorption von Tannin in wässeriger Lösung durch Kohle.

$\frac{a}{v}$ Proz.	m	$lg\, c$	$lg \frac{x}{m}$
1	0,200	0,9452	2,4303
	0,500	0,9349	2,1436
	1,00	0,8825	2,0740
	1,50	0,8435	1,9755
	2,00	0,8228	1,9210
	4,00	0,7350	1,7681
	8,00	0,2437	1,7121
0,5	0,100	0,6632	2,2863
	0,500	0,6312	1,8784
	1,00	0,5318	1,9026
	2,00	0,3979	1,7958
	4,00	— 0,0090	1,7012
0,2	0,200	0,2007	2,0132
	0,400	0,1305	1,9094
	0,600	0,0624	1,8578
0,1	0,100	— 0,0703	1,8736
	0,250	— 0,1705	1,8028
	0,500	— 0,3533	1,7456
	0,750	— 0,5319	1,6728

Aus dem $lg \frac{x}{m}$ - lgc - Diagramm (s. Fig. 1) sieht man folgendes. Bei kleiner Anfangskonzentration (0,1 Proz. und 0,2 Proz. Tannin) liegen die Punkte praktisch auf einer geraden Linie. Ist die Anfangskonzentration größer, so treten Abweichungen ein, doch bemerkt man hierbei

eine gewisse Regelmäßigkeit. Bei gleicher Anfangskonzentration liegen die Punkte um so mehr von der Verlängerung der gerade Linie entfernt, die man bei kleinem $\frac{a}{v}$ erhielt, je größer die Kohlemenge ist. Die Abweichung ist immer so, daß das $\frac{x}{m}$ zu klein ist, und zwar ist es um so kleiner, je größer m ist. Das c ist also dementsprechend zu groß. Die Abweichung ist auch um so größer, je größer die Anfangskonzentration ist. Es fällt noch auf, daß bei den kleinsten Werten von m die Punkte auch bei größerer Anfangskonzentration auf der Verlängerung der geraden Linie, die man bei kleiner Anfangskonzentration erhielt, liegen.

Es fragt sich nun, wie diese Erscheinungen zu erklären sind. Es scheint ja ohne Zweifel so zu sein, daß bei kleiner Anfangskonzentration das Adsorptionsgesetz gilt, wie aus der Gestalt der Kurve hervorgeht. Mit den S. 9 beschriebenen Konzentrationsänderungen hat diese Erscheinung nichts zu tun, denn diese würden eine Abweichung in einem anderen Sinne bewirken. Diese Konzentrationsabnahme müßte doch aller Wahrscheinlichkeit nach so erfolgen, daß sie um so größer ist, je größer die Kohlemenge ist, wenn sie auch nicht derselben proportional zu sein braucht; das c müßte demnach kleiner sein, als das der reinen Adsorption entsprechende. Die früher erwähnten Vorversuche zeigten auch eine Abnahme in diesem Sinne; die Abweichungen in Tabelle 4 liegen aber genau umgekehrt. Daher kann die dauernde Konzentrationsabnahme höchstens die Abweichung vom Adsorptionsgesetz verkleinern. Auch daß bei kleinen Konzentrationen die gerade Linie noch auftritt, kann hierdurch nicht erklärt werden, denn aus Tabelle 3 geht ja hervor, daß die Konzentrationsabnahme bei kleinen Konzentrationen schneller verläuft.

Vielleicht könnte die Inhomogenität des Tannins eine Rolle spielen. Walden[1]) hat gefunden, daß Tannin sich durch längeres Dialysieren in Fraktionen von verschiedener optischer Aktivität zerlegen läßt. Nun gilt aber nach Masius[2]) die Adsorptionsisotherme auch für Gemische zweier Stoffe, wenigstens solange noch beide in der Lösung vorhanden sind. Man müßte daher annehmen, daß im Tannin ein Stoff in geringer Menge vorkommt, der stärker adsorbiert wird. Die gerade Linie im Gebiete der kleinen Konzentrationen spricht aber gegen diese Annahme, denn dort müßten ebenso Abweichungen hervortreten.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 3151 (1897).
[2]) loc. cit. S. 6.

Wahrscheinlicher scheint folgende Erklärung:

Die Adsorption ist ja dadurch hervorgerufen, daß eine Grenzfläche eine andere Konzentration hat, als die übrigen Teile der Lösung. Gewöhnlich stellt sich dieses Gleichgewicht sehr schnell ein. Bei manchen kolloiden Lösungen beobachtet man aber noch langsame Veränderungen an der Oberfläche. So wird z. B. die Oberfläche einer Fuchsinlösung, die anfangs glänzend ist, matt und im Laufe der Zeit immer zäher. Es ist durchaus möglich, daß die Oberfläche einer Tanninlösung ähnliche Veränderungen zeigt. Aus diesem Grunde kann sich das Adsorptionsgleichgewicht nicht so schnell einstellen. Daß derartige Erscheinungen gerade in einer konzentrierten Lösung auftreten, erscheint plausibel.

Daß sich das Gleichgewicht, wenigstens bei kleinen Anfangskonzentrationen, schnell einstellt, geht aus folgendem Versuch hervor. 25 ccm einer einprozentigen Tanninlösung wurden mit 0,500 g Kohle geschüttelt und darauf mit 50 ccm Wasser verdünnt. Bei einem zweiten Versuch wurde die gleiche Kohlemenge mit 75 ccm einer 0,33prozentigen Tanninlösung geschüttelt. Die Konzentration ergab sich

im 1. Falle zu 2,31 g Tannin im Liter
„ 2. „ „ 2,33 g „ „ „

Es sei hier noch erwähnt, daß die Kohle sich aus einer konzentrierten Lösung viel langsamer absetzt, als aus einer verdünnten. Im letzteren Falle ist die Lösung nach etwa 20 Minuten langem Zentrifugieren klar, während es bei einer konzentrierten Lösung mehrere Stunden dauert.

Fast man das bisher über die Adsorption von Tannin Gesagte zusammen, so ergibt sich: Die Adsorption in alkoholischer Lösung, wo Tannin einfaches Molekulargewicht hat, ist in ausgezeichneter Weise durch die Adsorptionsisotherme wiederzugeben. In wässeriger Lösung gilt sie für Tonerde in einem weiten Bereich, für Kohle nur im Gebiet der kleinen Konzentrationen.

Adsorption von Tannin durch Hautpulver.

Wie bereits hervorgehoben ist, haben Stiasny[1]) und Herzog und Adler[2]) bereits Adsorptionsmessungen mit Hautpulver gemacht. Aus ihren Versuchen geht hervor, daß Hautpulver sich als Adsorbens ebenso verhält wie Kohle. Adsorptionskurven haben nur Herzog und Adler veröffentlicht. Ihre Versuche haben den Fehler, daß immer

[1]) loc. cit. S. 4.
[2]) loc. cit. S. 4.

nur drei Punkte gemessen worden sind. Bei den vielen Fehlerquellen dieser Messungen empfiehlt es sich, mehr Punkte aufzunehmen, da man dann ein besseres Bild der Erscheinungen gewinnt. Der Weg, den Stiasny einschlug, war ein viel glücklicherer. Es ist ja schon erwähnt worden, daß er fand, daß Hautpulver ebenso wie Kohle aromatische Säuren stärker adsorbiert als aliphatische. Ob auch die Freundlich'sche Konstante $\lambda = \frac{v}{m} ln \frac{a}{a-x}$ für Hautpulver gilt, ist bisher noch nicht gezeigt worden und ebenso die Frage, ob es sich bei der Adsorption durch Hautpulver auch um ein gut definiertes Gleichgewicht handelt, das sich von beiden Seiten einstellt. Ich habe daher derartige Messungen angestellt.

Das Hautpulver war von der Freiberger Versuchsstation für die Lederindustrie bezogen worden. Seine Eigenschaften haben sich im Laufe eines Jahres so wenig geändert, daß alle Versuche untereinander durchaus vergleichbar sind.

Es wurden nun Adsorptionsversuche mit Benzoesäure gemacht. Zunächst wurde konstatiert, daß das Gleichgewicht sich von beiden Seiten einstellt.

Es wurden 1,549 g Hautpulver mit 100 ccm einer 0,0136 n. Benzoesäure geschüttelt und in einem zweiten Versuche wurden 1,549 g Hautpulver mit 50 ccm 0,0273 n. Säure versetzt, geschüttelt, worauf dann 50 ccm hinzugefügt wurden. In beiden Fällen ergab sich die Konzentration zu 0,0098 n.

Dann seien noch einige Versuche angeführt, die zeigen sollen, daß die Konstante λ auf Versuche mit Hautpulver sich anwenden läßt; diese Versuche sind mit einer 0,0273 n. Benzoesäure angestellt.

Tabelle 5.

$v = 50$ ccm

m	λ	
1,042	14,8	mit der Hand geschüttelt.
1,243	14,1	
1,687	14,6	
0,719	14,7	im Thermostaten bei 25° 24 Stunden geschüttelt.
1,243	14,9	
1,687	14,6	

Die ersten drei Versuche wurden nur mit der Hand geschüttelt und die Konzentration wurde nach 30 Minuten langem Stehen bestimmt, während die drei letzten Versuche 24 Stunden im Thermostaten geschüttelt wurden. Die Konstanz der λ-Werte ist außerordentlich befriedigend, und die Uebereinstimmung der mit der Hand und der im Thermostaten geschüttelten Versuche zeigt auch deutlich, daß das Gleichgewicht sich sehr schnell einstellt, wie es auch von Freundlich[1]) bei den Adsorptionsversuchen mit Kohle gefunden wurde. Die Adsorption der Benzoesäure durch Hautpulver ist wesentlich schwächer als durch Kohle, wie aus dem Vergleich der λ-Werte für Hautpulver (14,6) und für Kohle (140) für gleiche Anfangskonzentration hervorgeht.

Nachdem sich nun hat feststellen lassen, 1. daß Gerbstoff von bekannten Adsorbentien — Kohle oder Tonerde — im wesentlichen nach den gewöhnlichen Regeln adsorbiert wird, und 2. daß Hautpulver sich wie ein gewöhnliches Adsorbens verhält, konnte man dazu übergehen, die Wechselwirkung beider, des Hautpulvers und des Gerbstoffes, zu untersuchen. Zunächst mußte festgestellt werden, wie der zeitliche Verlauf der Aufnahme des Gerbstoffes durch die Haut erfolgt. Um bei diesen Versuchen das Tannin vor Zersetzungen zu bewahren, wurde das Tannin anfangs, und zwar, wie es sich später herausstellte, unzweckmäßigerweise mit Toluol sterilisiert; Vorversuche hatten allerdings ergeben, daß mit Toluol oder $HgCl_2$ versetztes Tannin im Laufe von zwei Monaten keine Schimmelbildung zeigt. Auch nach zehn Monaten waren diese Lösungen unverändert. Der zeitliche Verlauf der Aufnahme des Tannins soll später ausführlich besprochen werden. Hier sei nur bemerkt, daß die Konzentrationsabnahme einer Tanninlösung, die mit Hautpulver in Berührung ist, im Laufe der ersten Stunden und Tage eine ganz rapide ist.

Messungen, welche angestellt wurden, nachdem Hautpulver zwei Tage mit Tanninlösung in Berührung gewesen war, ergaben wohl eine Andeutung einer Adsorptionsgeraden, aber ganz eindeutig waren diese Versuche nicht. Es wurde daher auch hier das Verfahren angewandt, das bei den Versuchen mit Kohle befriedigende Resultate geliefert hatte, nämlich die Messung wurde nach kurzer Zeit, ca. zehn Minuten, vorgenommen. Das so gewonnene Resultat zeigt Tabelle 6.

[1]) loc. cit. S. 3.

Tabelle 6.

Adsorption von Tannin in wässeriger Lösung durch nicht chromiertes Hautpulver.

$^1/_p = 0{,}31$

$\frac{a}{v}$ Proz.	m	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	λ gef.	λ ber.
1	0,188	7,19	760	700	84,5	
	0,497	4,09	576	590	87,8	
0,333	0,248	1,22	430	440	202	208
	0,452	0,50	314	350	211	
0,1	0,023	0,81	420	390	473	
	0,065	0,55	350	360	464	

Versuche, welche ungefähr ein Jahr später unter denselben Bedingungen angestellt wurden, gaben ein mit obigem durchaus übereinstimmendes Resultat, wie aus der nächsten Tabelle hervorgeht.

Tabelle 7.

Adsorption von Tannin durch Hautpulver.

$^1/_p = 0{,}30$

$\frac{a}{v}$ Proz.	m	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.
1	0,250	6,59	684	689
	0,500	4,26	574	583
0,33	0,250	1,39	388	394
0,1	0,050	0,81	333	322
	0,100	0,52	281	281

Diese Uebereinstimmung zeigt, daß das Hautpulver seine Eigenschaften in bezug auf die Adsorption im Laufe eines Jahres nicht wesentlich verändert hat.

Bei den Gleichgewichtsversuchen erwies es sich, daß man je nachdem die zu verdünnende Lösung stark oder schwach geschüttelt wurde, verschiedene Resultate erhielt; die Unterschiede gingen bis zu 30 Proz. Wenn die Flüssigkeit zu starkem Schäumen gebracht wurde, so konnte man aus dem Hautpulver mehr Tannin auswaschen, als

nach dem Versuch, bei dem Hautpulver mit der verdünnten Lösung geschüttelt worden war, zu erwarten war. Es mußte daher das Verfahren geändert werden. Es erwies sich, daß, wenn man die beiden Versuche nach dem Schütteln längere Zeit, etwa 2—3 Stunden lang stehen ließ, brauchbare Resultate erhalten werden konnten, die aber dann nicht mehr mit den Versuchen, wo die Bestimmung der Tanninkonzentration nach etwa zehn Minuten geschah, verglichen werden können, da ja, wie schon erwähnt, die Konzentration während des Stehens abgenommen hatte. Daß man bei den Adsorptionsversuchen in Tabelle 6 und 7 zu befriedigenden Resultaten gelangt war, lag wohl daran, daß sämtliche Versuche einer Reihe gleichzeitig angestellt und gleichmäßig ausgeführt wurden.

Ein Versuch sei hier mitgeteilt.

I. 0,500 g Hautpulver wurden mit 150 ccm einer 0,333 prozentigen Tanninlösung geschüttelt. Nach zweistündigem Stehen ergab sich die Konzentration in Kubikzentimeter $KMnO_4$ zu 11,5.

II. 0,500 g Hautpulver wurden mit 50 ccm einer einprozentigen Tanninlösung geschüttelt, nach einigem Stehen mit 100 ccm Wasser verdünnt, geschüttelt und nach zwei Stunden titriert. Die Konzentration war in Kubikzentimeter $KMnO_4$ 11,7.

In beiden Fällen gelangt man also zu derselben Konzentration.

Es sei hier aber hervorgehoben, daß diese Versuche trotz der Vorsichtsmaßregeln ihre Bedenken haben, da durch andere Umstände, wie die zeitliche Konzentrationsabnahme, die recht hohe Beträge erreicht, sicher Fehler hineinkommen, die nicht kontrolliert werden können. Später wird sich aber doch mit großer Wahrscheinlichkeit nachweisen lassen, daß es sich um ein Gleichgewicht handelt, auch wenn man diesen Versuchen gar keine Bedeutung zuschreibt.

Verlauf der Konzentrationsänderung einer Tanninlösung, die mit Hautpulver in Berührung ist.

Es war schon kurz angedeutet worden, daß man recht komplizierte Verhältnisse beobachtet, wenn man die Konzentration einer Tanninlösung, welche mit Hautpulver in Berührung ist, nach verschiedenen Zeiten mißt. Das Folgende bezieht sich auf eine Tanninlösung, welche mit Toluol sterilisiert war, doch zeigten Lösungen, welche ohne Toluolzusatz unter den gleichen Bedingungen untersucht wurden, keinen

Unterschied, so daß das im folgenden Gesagte sich ebenso auf nicht mit Toluolzusatz versetzte Lösungen bezieht. Wie sich die Verhältnisse gestalten, wenn man die Lösung zweckmäßig sterilisiert, wird sich weiter unten ergeben. Die Zahlen in den nächsten Tabellen bedeuten Kubikzentimeter $KMnO_4$, da eine Umrechnung in Gramm Tannin nicht angebracht war, weil, wie noch ausführlich besprochen werden wird, das Tannin eine Zersetzung erleidet. Jeder Zahl in der Tabelle entspricht ein besonderer Versuch. Es wurde dazu für jede Reihe in einem Kolben die gleiche Hautpulvermenge mit der gleichen Menge Tanninlösung versetzt und dann nach der angegebenen Zeit titriert. Die Kolben wurden dann im Thermostaten gehalten, wodurch außer Temperaturkonstanz, die hier nicht so wichtig ist, gleichmäßige Rührung bewirkt wurde.

Tabelle 8.

Konzentrationsveränderung einer Tanninlösung bei 25°.
Anfangskonzentration der Tanninlösung = 10 g im L. = 19,0 ccm $KMnO_4$.

v = 50 ccm	Hautpulvermenge in Gramm		
Zeit (Stunden)	0,250 ccm $KMnO_4$	0,500 ccm $KMnO_4$	0,700 ccm $KMnO_4$
0	13,2	10,9	7,4
1	—	9,2	5,6
3	—	8,4	4,5
5	—	—	2,6
6	—	7,0	—
(Tage)			
1	9,4	5,3	2,0
2	9,8	—	1,9
3	—	3,6	—
4	9,9	—	—
6	10,9	4,7	—
10	—	9,3	8,4 (?)
12	—	—	6,4
14	—	14,0	—
15	14,7	—	8,1
19	—	—	—
20	—	16,6	—
30	21	—	11,5

Tabelle 9.

Konzentrationsänderung einer Tanninlösung bei 50°.
Anfangskonzentration = 10 g im Liter = 19,0 ccm $KMnO_4$.
$v = 50$ ccm

Zeit (Tage)	Hautpulver in Gramm 0,500 ccm $KMnO_4$	0,700 ccm $KMnO_4$
0	11,0	7,4
0,1	7,6	—
1	4,5	—
2,5	5,3	—
5	6,8	5,0
6	7,5	—
7	7,9	7,4
9	—	8,0
14	9,6	8,8
21	11,0	—
29	—	12,0

Beide Tabellen, sowohl die für 25°, als auch für 50° zeigen folgendes übereinstimmende Verhalten der Tanninlösung: Im Laufe der ersten Tage nimmt die Konzentration schnell ab. Nach etwa zwei Tagen wird ein Minimum erreicht, von welchem dann ein langsames Zunehmen der Konzentration beginnt, bis nach längerer Zeit fast die ursprüngliche Konzentration der Tanninlösung erreicht wird. Auffallend ist es, daß der wieder aufsteigende Ast der Kurve bei 25° steiler ist, als der bei 50°. Die folgenden Versuche wurden zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung angestellt.

Aus dem Charakter der Kurven läßt sich schließen, daß entweder Hautpulver reduzierende Substanzen abgibt, oder daß das Tannin zersetzt wird. Um sicher zu sein, daß das Ansteigen der Kurve nicht dadurch hervorgerufen wird, daß vom Hautpulver reduzierende Substanzen in Lösung gehen, wurden verschiedene Proben von Hautpulver der Einwirkung von Wasser überlassen. Ein Versuch, bei dem 0,5 g Hautpulver 14 Tage in 50 ccm Wasser bei 25° gestanden hatten, ergab, daß das Filtrat kein $KMnO_4$ reduzierte. Ein anderer Versuch hatte 14 Tage bei 50° gestanden. Hierdurch war alles Hautpulver aufgelöst worden, aber 10 ccm dieser Lösung verbrauchten nur 0,3 ccm $^1/_{40}$ n. $KMnO_4$. Durch diese geringe Fehlerquelle kann also das Ansteigen der Kurve nicht bedingt sein. Dagegen konnte man zeigen, daß das Tannin eine Zersetzung erfuhr. Die Fähigkeit der Tanninlösung, Gelatine

zu fällen, nahm ab und hörte schließlich ganz auf, wenn sie längere Zeit mit Hautpulver in Berührung gewesen war. Ebenso zeigte eine derartige Lösung Hautpulver gegenüber ein anderes Verhalten. Sie wurde von Hautpulver viel schwächer adsorbiert, als eine frische Tanninlösung, wie folgender Versuch lehrte: Eine Tanninlösung hatte 20 Tage mit Hautpulver gestanden (1 g Hautpulver mit 100 ccm einprozentiger Tanninlösung). Ihre Konzentration betrug in Kubikzentimeter $KMnO_4$ 16,5; nachdem 50 ccm dieser Lösung mit 0,5 g Hautpulver geschüttelt worden waren, wurde ihre Konzentration zu 15,0 ccm $KMnO_4$ gefunden. Eine frische Tanninlösung hätte unter denselben Bedingungen eine Konzentration von etwa 9,0 ccm $KMnO_4$ ergeben.

Da es nun bekannt ist, daß Tannin, besonders leicht unter dem Einfluß von Säuren (bei Sauerstoffabschluß auch von Alkalien), durch Erhitzen auf höhere Temperatur nach dem Schema $C_{14}H_{10}O_9 + H_2O = 2\ C_7H_6O_5$ in Gallussäure zerfällt, und auch bei Zimmertemperatur durch Schimmelpilze in dieser Weise zersetzt wird, so lag es nahe, nachzuprüfen, ob nicht hier ein derartiger Zerfall vorlag. Es wurde zu diesem Zwecke ein größeres Volum einer Tanninlösung mit Hautpulver sechs Wochen lang stehen gelassen. Nach dieser Zeit wurde vom Hautpulver abfiltriert und die Konzentration dieser Lösung bestimmt. Es wurde auch eine Lösung von Gallussäure (Kahlbaum) von der gleichen Konzentration hergestellt und beide Lösungen auf ihre Adsorption durch Hautpulver untersucht. Das Resultat war eine überraschende Uebereinstimmung.

Tabelle 10.

Adsorption von Gallussäure durch Hautpulver.

I	II
Gallussäure (Kahlbaum)	Gallussäure aus Tannin
$a = 15{,}4$ ccm $KMnO_4$	$a = 15{,}2$
25 ccm mit 0,75 g Hautpulver	25 ccm mit 0,75 g Hautpulver
$c = 10{,}8$	$c = 10{,}5$
25 ccm mit 0,5 g Hautpulver	25 ccm mit 0,5 g Hautpulver geschüttelt
$c = 12{,}1$	$c = 11{,}8$

Auch die KCN-Reaktion, welche zur Unterscheidung von Tannin und Gallussäure dient, indem Gallussäure Rotfärbung gibt, trat bei der Lösung, welche mit Hautpulver gestanden hatte, ein. Es ist demnach so gut wie zweifellos, daß das Ansteigen der Kurve in Tabelle 8 und 9 durch Bildung von Gallussäure bedingt ist.

Die Ursache muß wohl in der Wirkung von Bakterien zu suchen sein. Dafür spricht vor allem der Umstand, daß diese Reaktion bei 50° langsamer verläuft als bei 25°. Zweitens aber auch die Versuche mit Säurezusatz, die S. 28 besprochen werden, welche dartun, daß bei Erhöhung der Säurekonzentration die Gallussäurebildung unterbleibt.

Verhalten von sterilisiertem Hautpulver-Tanningemisch.

Um jede Bakterienwirkung nach Möglichkeit auszuschließen, wurden sowohl Hautpulver als auch die Tanninlösung sorgfältig sterilisiert. Das Hautpulver ließ man einige Tage in absolutem Alkohol stehen; kurz vor Verwendung des Hautpulvers wurde der Alkohol abgesaugt, worauf dann noch mit Aether getrocknet wurde. Die Tanninlösung wurde jetzt mit etwas $HgCl_2$ sterilisiert. Die auf diese Weise gewonnenen Resultate ergaben ein wesentlich anderes Bild.

Es sei hier noch ein Versuch angeführt, der zeigt, daß Hautpulver $HgCl_2$ nur ganz schwach adsorbiert, so daß das $HgCl_2$ nicht auf die Adsorption des Tannins einen merklichen Einfluß haben kann.

50 ccm einer 0,05 mol. $HgCl_2$-Lösung wurden mit 1 g Hautpulver versetzt und geschüttelt. Die Konzentration wurde danach zu 0,0458 mol. gefunden, das $\frac{x}{m}$ betrug 0,0456 Millimole. Die Bestimmung des $HgCl_2$ geschah nach Morawitz[1]).

Zunächst sei die Konzentrationsveränderung unter den neuen Bedingungen angeführt, wobei in der zweiten Reihe zum Vergleiche die entsprechenden Zahlen aus Tabelle 8 angeführt sind.

Tabelle 11.

$m = 0{,}5$ g Hautpulver
$a = 10$ g Tannin $= 19{,}0$ ccm $KMnO_4$

Tage	c (in ccm $KMnO_4$) der mit $HgCl_2$ ster. Lösung	c der nicht sterilisierten Lösung
2	2,4	4,4
3	2,4	3,6
6	2,3	4,7
12	2,2	11,5
20	1,9	16,5
30	1,8	—

Man sieht sofort aus der Tabelle, wie groß die Unterschiede sind, wenn sorgfältig sterilisiert wird. In diesem Falle tritt das Ansteigen

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **60**, 456 (1908).

der Konzentration nicht mehr ein, es ist nur ein ganz allmähliches Abfallen zu bemerken. Da nun unter diesen Bedingungen die Konzentration sich vom zweiten Tage an nicht mehr wesentlich änderte, so wurden jetzt auch Adsorptionsversuche gemacht, nachdem Hautpulver mit Tannin zwei Tage gestanden hatte.

Tabelle 12.

Adsorption von mit $HgCl_2$ sterilisiert. Tannin durch sterilisiert. Hautpulver.

$^1/_p = 0{,}35$

$\frac{a}{v}$ Proz.	m	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	λ
1	0,100	6,74	1630	1530	197
	0,200	5,05	1250	1350	171
	0,500	1,26	874	840	194
0,333	0,150	0,91	806	774	432
	0,300	0,33	530	530	393

Ein Vergleich der hier angeführten Werte für $\frac{x}{m}$ mit denen aus Tabelle 6 und 7 zeigt, daß die Adsorption nach zwei Tagen ungefähr das Doppelte beträgt.

Um einen etwas näheren Einblick auf den Einfluß der Sterilisation zu gewinnen, wurden noch einige Versuche gemacht. Es wurde nicht sterilisiertes Hautpulver mit sterilisiertem Tannin und nicht sterilisiertes Tannin mit sterilisiertem Hautpulver zusammengebracht und nach verschiedenen Zeiten die Konzentration der betreffenden Lösungen bestimmt.

Tabelle 13.

Konzentrationsveränderung der verschiedenen sterilisierten Hautpulver-Tanningemische.

$m = 0{,}500$ Hautpulver
$a = 19{,}0$ ccm $KMnO_4$ (10 g Tannin im Liter).

Tage	I	II	IIIa	IIIb
2	2,4	3,1	4,8	4,8
4	2,4	2,7	3,1	3,2
8	2,2	—	3,1	—
15	2,1	2,0	2,9	4,5*
20	1,9	2,0	4,2*	6,3*
25	—	2,1	—	—

Die Zahlen in I, II und III sind Kubikzentimeter $KMnO_4$.

Hier bezieht sich I auf sterilisiertes Hautpulver mit sterilisiertem Tannin, II auf nicht sterilisiertes Hautpulver und sterilisiertes Tannin, IIIa und IIIb auf verschiedene Proben von sterilisiertem Hautpulver und nicht sterilisiertem Tannin. Das * bedeutet, daß Schimmelbildung eingetreten war.

Sterilisieren der Tanninlösung mit $HgCl_2$ verhindert also die Gallussäurebildung. Die Sterilisation des Hautpulvers mit Alkohol verlangsamt die Bildung von Gallussäure, vermag sie aber nicht zu verhindern. Wie die mit * bezeichneten Zahlen zeigen, tritt hier das Ansteigen der Konzentration, also Gallussäurebildung, erst nach etwa 15—20 Tagen ein, während es in den Versuchen Tabelle 8 und 9 schon nach zwei Tagen eintritt. Aus III sieht man, daß parallel dem Ansteigen Schimmelbildung sich bemerkbar macht. Dieses im Verein mit dem S. 21 Gesagten läßt wohl keinen Zweifel übrig, daß die Bildung von Gallussäure durch Bakterienwirkung veranlaßt wird.

Es ist also gezeigt worden, daß bei sorgfältigem Sterilisieren die Konzentration der Tanninlösung, welche mit Hautpulver in Berührung steht, vom dritten Tage an nur noch ganz langsam abnimmt. Macht man nun parallel mit diesen Versuchen andere genau in derselben Weise, nur mit dem Unterschiede, daß man sie nach entsprechenden Zeiten verdünnt, so läßt sich zeigen, daß im Laufe der Zeit sich immer weniger Tannin aus dem Hautpulver auswaschen läßt. In der nächsten Tabelle sind derartige Versuche zusammengestellt. Die Konzentration der Versuche, welche verdünnt wurden, wurde bestimmt, indem man nach Zugabe von so viel Wasser, daß das Volum das Fünffache des ursprünglichen betrug, die Lösung schüttelte und nach 30 Minuten langem Stehen dann die Bestimmung ausführte. Neben den tatsächlich gefundenen Konzentrationen (Gramm pro Liter) sind bei den Versuchen, welche auf das Fünffache verdünnt wurden, die mit 5 multiplizierten Werte der Konzentration angeführt. Man kann dann, indem man die Differenz dieser Werte mit den c-Werten der nicht verdünnten Versuche nimmt, direkt sehen, wieviel Tannin sich durch Verdünnen auf das fünffache Volum auswaschen läßt.

Das Resultat, das aus dieser Tabelle hervorgeht, nämlich daß sich im Laufe der Zeit immer weniger Tannin aus dem Hautpulver auswaschen läßt, steht mit den praktischen Erfahrungen beim Gerben der Haut in Einklang. Der sogenannte Auswaschverlust, die Menge auswaschbaren Gerbstoffs nimmt ab, je länger Haut in der Gerbstofflösung gelegen hat.

Tabelle 14.

$a = 10$ g Tannin im Liter
$m = 0{,}500$ g Hautpulver
$v = 50$ ccm

Tage	I Konzentration (Gramm in Liter) der nicht verdünnten Versuche	II Konzentration der auf das Fünffache verdünnten Versuche	
		a) wirklich gef.	b) wirkl. Konzentration $\times 5$
2	1,26	0,41	2,05
6	1,20	0,32	1,58
17	1,00	0,27	1,37
25	0,95	0,23	1,16

Aber noch ein anderes wichtiges Ergebnis kann man mit Hilfe dieser Tabelle gewinnen. Es war S. 17 darauf hingewiesen worden, daß es nicht möglich ist, einwandfreie Gleichgewichtsversuche mit Hautpulver und Tanninlösung zu machen. Mit Hilfe der Zahlen in Tabelle 14 läßt sich durch Extrapolation zeigen, daß wenigstens in den ersten Stunden, nachdem Hautpulver und Tannin zusammengebracht sind, ein Adsorptionsgleichgewicht besteht, d. h. daß man zu derselben Konzentration gelangt, wenn man bei gleicher Hautpulvermenge einmal von einer verdünnten Lösung ausgeht, oder aber von dem $^1/_n$ fachen Volum einer n-mal konzentrierteren Lösung ausgeht und sie durch Verdünnen auf gleiches Volum mit der verdünnten Lösung bringt.

Es bieten sich zur Berechnung zwei Wege: der eine besteht darin, daß man aus Tabelle 14 für die Versuche, die nach verschiedenen Zeiten auf das fünffache Volum verdünnt wurden, die $\frac{x}{m}$-Werte berechnet und sie mit denen vergleicht, welche sich für dieselbe Konzentration berechnen würden, wenn man als Grundlage für die Rechnung die Adsorptionsisotherme Tabelle 12 nimmt. Man würde in beiden Fällen die gleichen Zahlen erhalten, wenn nicht mit der Zeit Tannin an Hautpulver gebunden würde, so daß es sich nicht mehr auswaschen läßt. Man kann mit voller Berechtigung die Adsorptionsisotherme Tabelle 12 dieser Rechnung zugrunde legen, da die weitere Konzentrationsabnahme vom dritten Tage an so gering ist, daß sie für das $\frac{x}{m}$ höchtens einen Fehler von 3 Proz. bedingen würde, was für diese Rechnung überhaupt nicht in Betracht kommt. In Tabelle 15 sind

diese Zahlen zusammengestellt. Praktisch kommt es also darauf heraus, daß man die Differenzen von Gleichgewichtsversuchen mißt.

Tabelle 15.

Zeit in Tagen	$\frac{x}{m}$ der auf das Fünffache verdünnten Lösung	$\frac{x}{m}$ berechnet	Differenz
2	797	620	177
6	842	550	292
18	868	530	338
25	883	520	363

Man sieht, daß die Differenzen mit der Zeit zunehmen, d. h. daß sich immer weniger auswaschen läßt. Extrapoliert man nun auf die Zeit 0, so wird auch die Differenz 0, d. h. wenn Hautpulver kurze Zeit mit Tanninlösung in Berührung ist, besteht ein Adsorptionsgleichgewicht. Es gibt allerdings zu Bedenken Anlaß, daß die Extrapolation durch ein Gebiet geht, wo das $\frac{x}{m}$ sich mit der Zeit stark ändert. Da aber die beiden Werte sich nicht sehr voneinander unterscheiden, so darf für beide die gleiche Aenderung angenommen werden.

Man kann mit den Zahlen in Tabelle 14 auch mittelst einer zweiten Methode zum gleichen Resultat gelangen. Man berechnet dazu aus Tabelle 14 die den verschiedenen c-Werten entsprechenden $\frac{x}{m}$-Werte, die in der nächsten Tabelle angeführt sind.

Tabelle 16.

Zeit in Tagen	$\frac{x}{m}$ der auf das Fünffache verdünnten Lösung	$\frac{x}{m}$ der nicht verdünnten Lösung	Differenz
2	797	874	77
6	842	880	38
18	868	895	28
25	883	900	17

Hieraus geht hervor, daß die $\frac{x}{m}$-Werte der Versuche, welche verdünnt wurden, immer größer werden. Der Grenzwert, dem sie sich nähern, ist das $\frac{x}{m}$ eines Versuches, der nicht verdünnt wurde. Das bedeutet also: wenn das $\frac{x}{m}$ den Grenzwert erreicht hat, so läßt

sich kein Tannin aus dem Hautpulver mehr auswaschen. Die Differenzen der beiden Reihen geben an, wieviel Tannin in Gramm einem Gramm Hautpulver durch Verdünnen entzogen werden kann, während die Differenzen in Tabelle 15 angaben, wieviel Tannin bei dem zu verdünnenden Versuch mehr adsorbiert war, als dem Adsorptionsgesetz entsprechen würde.

Extrapoliert man nun für die Differenzen auf die Zeit 0, so erhält man einen Wert von etwa 130—140. Das bedeutet, daß der Unterschied der $\frac{x}{m}$-Werte (zurzeit 0) der nicht verdünnten und der auf das Fünffache verdünnten Lösung den Wert 130—140 hat. In der Tabelle 7 sind Adsorptionsversuche zur Zeit 0 angeführt. Der einem $m = 0{,}5$ und $\frac{a}{v} = 1$ Proz. entsprechende $\frac{x}{m}$-Wert ist 574. Davon 130 abgezogen ergibt 440. Ein Adsorptionsversuch, der diesem Versuche entsprechen würde, ergibt für das $\frac{x}{m}$ 430, also in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit dem durch Extrapolation gefundenen.

Veränderung des Hautpulvers während der Einwirkung des Gerbstoffes.

Schon am Aeußeren des Hautpulvers sah man, daß eine Veränderung vor sich gegangen war. Es wurde durch die Einwirkung des Tannins etwas braun, während das frische Hautpulver rein weiß war. Aber auch andere Veränderungen ließen sich nachweisen. Wurde Hautpulver nach verschiedener Einwirkungszeit des Tannins von der Lösung getrennt, mit Alkohol gewaschen und darauf auf seine Adsorptionsfähigkeit Tannin gegenüber untersucht, so fand man, daß es um so weniger adsorbierte, je länger es der Einwirkung des Tannins unterworfen war. Es kommt hierbei gar nicht darauf an, daß alles Tannin vorher ausgewaschen wird. Denn da die verschiedenen Hautpulverproben gleichmäßig beim Waschen behandelt wurden, so war es wahrscheinlich, daß aus jeder Probe gleichviel ausgewaschen wurde. Da nach S. 30 Hautpulver aus alkoholischer Lösung kein Tannin adsorbierte, so konnte aber doch angenommen werden, daß alles Tannin, das sich überhaupt noch auswaschen ließ, hierbei dem Hautpulver entzogen wurde. Nach den Versuchen Tabelle 16 läßt sich aus dem Hautpulver immer weniger Tannin auswaschen. Daraus läßt sich schon schließen, daß man es nach längerer Einwirkung des Tannins mit einem anderen Produkt zu tun hat. Nur dieses sollen die nächsten

Versuche zeigen, nicht, daß das Hautpulver „an sich“ eine Veränderung erlitten hat.

Tabelle 17.

Adsorption von Tannin durch gegerbtes Hautpulver.

$m = 0{,}5$ g Hautpulver

$v = 50$ ccm einproz. Tanninlösung = 0,5 g Tannin in 50 ccm.

Dauer der Gerbung in Tagen	0	2	7
Nach Waschen aufgenommene Tanninmenge in Gramm	0,20	0,12	0,02

Auch auf andere Weise läßt sich zeigen, daß das Produkt der Wechselwirkung Hautpulver—Tannin andere Eigenschaften hat als frisches Hautpulver. Folgende Ueberlegung führt dazu: Die tierische Haut wird durch Wasser und noch leichter durch Alkalien gelöst, indem sich Leim bildet. Das durch den Gerbprozeß gewonnene Produkt, das Leder, unterscheidet sich gerade dadurch von der Haut, daß es viel schwerer von Wasser und Alkalien gelöst wird. Nun müßte die Geschwindigkeit, mit welcher verschiedene Zeit gegerbtes Hautpulver sich in Alkali löst, ungefähr ein Maß für den Grad der Gerbung sein. Es wurden derartige Versuche angestellt, indem das Hautpulver, welches verschieden lange Zeiten in Tanninlösung gelegen hatte, in KOH-Lösung gebracht wurde und die Zeit, während welcher es sich vollständig auflöst, gemessen wurde. Diese Versuche waren jedoch zu ungenau, da sich der Endpunkt schwer bestimmen ließ. Es wurde daher ein anderes Verfahren eingeschlagen, das sichere Resultate lieferte. Das Hautpulver, welches in einer Tanninlösung gelegen hatte, wurde gewaschen, zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, und im Exsikkator getrocknet. Gleiche Mengen des so behandelten Hautpulvers von verschiedener Gerbungsdauer, wurden in einem Reagenzröhrchen mit einem bestimmten Volum einer 0,1 n. KOH überschichtet. Diese Reagenzröhrchen wurden in ein Wasserbad von 75° gestellt. Unter gleichmäßigem Rühren wurde verfolgt, welche Proben sich schneller lösen. Auf diese Weise konnte man mit genügender Sicherheit feststellen, daß Hautpulver sich um so schwerer löste, je länger es vorher in der Tanninlösung gelegen hatte. Besonders groß war der Unterschied zwischen frischem Hautpulver, das also noch kein Tannin adsorbiert hatte, und solchem, welches bereits mit Tannin beladen war.

Versuche mit Säurezusatz.

Es können jetzt Versuche besprochen werden, bei denen zum Tannin-Hautpulvergemisch ein Säurezusatz hinzugefügt worden war. Durch den Zusatz muß die Adsorption des Tannins verändert werden, einmal deshalb, weil jetzt zwei Stoffe adsorbiert werden, dann auch, weil das Hautpulver durch den Einfluß von Säuren eine Quellung erfährt und schließlich können auch noch chemische Einflüsse im Spiele sein. Man sieht aber aus der nächsten Tabelle, daß diese Einflüsse nicht sehr hervortreten, da die Unterschiede im Bereich der Fehlerquellen liegen. Immerhin erscheint es aber wahrscheinlich, daß die Unterschiede wirklich vorhanden sind, da bei mehreren Versuchszeiten immer derselbe Gang der Tanninkonzentration mit wechselnder Säuremenge wiederkehrte. Das wichtigste Ergebnis dieser Versuche ist aber jedenfalls, daß der Säurezusatz die Adsorption des Tannins faßt gar nicht beeinflußt.

Tabelle 18.

$m = 0{,}5$ g sterilisiertes Hautpulver
$v = 50$ ccm 1,33 Proz. Tannin + 5 ccm H_2SO_4-Zusatz $\left.\vphantom{\frac{a}{v}}\right\} \frac{a}{v} = 1{,}2$ Proz. Tannin

Konzentration der Säure	0,2 n.	0,02 n.	0,002 n.	0,0002 n.
Zeit nach welcher die Messung geschah in Tagen	Tanninkonzentration Gramm in Liter			
2	2,13	2,01	2,01	2,25
11	1,71	1,65	1,58	1,89

Bei hier nicht angeführten Versuchen, wo die Tanninlösung nicht sterilisiert war, lagen die Verhältnisse ganz anders. Nur der Versuch, bei welchem die Säurekonzentration 0,2 n. war, zeigte eine Uebereinstimmung mit dem in Tabelle 18 angegebenen. Bei geringerem Säurezusatz (0,02 n. und 0,002 n.) trat im Laufe der Zeit dieselbe Erscheinung auf, die beim nicht sterilisierten Versuch ohne Säurezusatz beobachtet wurde: Die Konzentration der Tanninlösung nahm mit der Zeit ab, ging durch ein Minimum und stieg dann wieder an. Daraus ergibt sich, daß die Schwefelsäure nur bei einer Konzentration von 0,2 n. die Gallussäurebildung verhindert, während bei geringerer Schwefelsäurekonzentration ebenso wie bei den nicht sterilisierten

Versuchen ohne Säurezusatz Gallussäure gebildet wird. Dieser Einfluß der Säure ist nur dann verständlich, wenn man die Bildung der Gallussäure der Wirkung von Bakterien zuschreibt.

Die Erscheinungen, welche bei Essigsäurezusatz beobachtet wurden, sprachen auch für diese Ansicht. Bei nicht sterilisierten Versuchen mit Essigsäurezusatz trat folgendes ein: Die Tanninkonzentration fiel langsam, erreichte nach zehn Tagen einen Wert, der sich ungefähr 14 Tage lang konstant hielt und zeigte dann nur noch eine weitere minimale, mit der sonst beobachteten nicht zu vergleichende Konzentrationserhöhung.

Tabelle 19.

$m = 0{,}5$ g Hautpulver
$v = 50$ ccm
$\frac{a}{v} = 10$ g Tannin im Liter (nicht sterilisiert).

Konzentration der Essigsäure	$\frac{1}{\infty}$	0,01 n.	0,05 n.	0,25 n.
Konzentration des Tannins nach 14 Tagen (Gramm in Liter)	1,26	1,21	1,26	1,57

Die Zahl für die Tanninkonzentration in der ersten Spalte ist aus Tabelle 12 entnommen und bezieht sich auf eine säurefreie mit $HgCl_2$ sterilisierte Tanninlösung. Die Uebereinstimmung dieser Zahl mit den Werten, welche die Versuche mit Essigsäurezusatz in nicht sterilisierter Tanninlösung zeigen, ist bemerkenswert. Es geht daraus hervor, daß eine Essigsäurekonzentration von 0,1 n. dieselbe Wirkung hat, wie ein $HgCl_2$-Zusatz.

Sehr auffallend ist der Unterschied in der Wirkung von Schwefelsäure und Essigsäure auf die Bildung der Gallussäure. Während die soviel stärkere Schwefelsäure erst in einer Konzentration von 0,2 n. die Bildung von Gallussäure aufhob, wirkte die Essigsäure noch in 0,01 n. Lösung verhindernd auf die Gallussäurebildung. Von einem Einfluß des $H^{\cdot}$ kann hier nicht mehr die Rede sein, es scheint vielmehr eine spezifische Giftwirkung der Essigsäure vorzuliegen.

Einfluß von Alkali auf die Adsorption von Tannin durch Hautpulver.

Während ein Säurezusatz zum Hautpulver die Adsorption nicht wesentlich beeinflußt, wird das Bild ganz anders, wenn man Alkali zusetzt. Ein starker Alkalizusatz verbietet sich wegen der schnellen

Zersetzung des Tannins in alkalischer Lösung. Es wurde daher zum Hautpulver nur eine verdünnte ca. 0,05 n. $(NH_4)_2CO_3$-Lösung zugesetzt, worauf dann die Tanninlösung hinzugefügt wurde. Unter diesen Umständen erhielt man statt eines $\frac{x}{m}$ von 700 nur 120. Durch den geringen Alkalizusatz ging also die adsorbierte Menge auf den sechsten Teil herunter. Dieses Ergebnis erklärt sich, wenn man die kolloide Natur des Hautpulvers berücksichtigt. Hautpulver ist ebenso wie Eiweiß und Gelatine ein amphoteres Kolloid, welches, je nachdem ob es positiv oder negativ geladen ist, verschiedenen kataphoretischen Wanderungssinn zeigt. Hautpulver enthält schon durch seine Zubereitung eine geringe Säuremenge, es ist daher positiv geladen. Das negative Tannin wird vom positiven Hautpulver stark adsorbiert, von negativem (durch $(NH_4)_2CO_3$-Zusatz) Hautpulver dagegen nur schwach.

Ganz in Einklang damit stehen die Ergebnisse, die Michaelis und Ehrenreich[1]) erhielten, als sie die Adsorption von verschiedenen Kolloiden untersuchten. Sie fanden z. B., daß Pflanzendiastase, wenn sie positiv war, von negativem Adsorbens (Kaolin) stark, von positivem (Tonerde) schwach oder gar nicht adsorbiert wurde. War die Pflanzendiastase dagegen durch einen geringen Alkalizusatz negativ gemacht worden, so lagen die Verhältnisse genau umgekehrt: positives Adsorbens adsorbierte jetzt stark, negatives nur schwach oder gar nicht. Aehnliche Verhältnisse findet man auch bei der gegenseitigen Fällung zweier Kolloide, was später noch näher besprochen wird. Fällung tritt gewöhnlich ein, wenn zwei Kolloide mit verschiedener Ladung zusammenkommen, gleichsinnig geladene beeinflussen sich in der Regel nicht.

Adsorption von Tannin in alkoholischer Lösung durch Hautpulver.

Während Tannin in wässeriger Lösung sehr stark von Hautpulver adsorbiert wird, ist die Adsorption in alkoholischer Lösung ganz gering, es wurde sogar, wenn man 50 ccm einer einprozentigen Tanninlösung mit 0,5 g Hautpulver schüttelte, eine negative[2]) Adsorption beobachtet. Die Konzentration der Tanninlösung, welche anfangs 10 g im Liter betragen hatte, stieg nach dem Hautpulverzusatz auf 10,4, und zwar übereinstimmend in fünf einzelnen Versuchen. Ein blinder Versuch, bei dem Hautpulver mit Alkohol geschüttelt worden war, ergab, daß keine reduzierenden Substanzen aus dem Hautpulver in Lösung gehen.

[1]) Biochem. Zeitschr. **10**, 283 (1908).

[2]) Unter negativer Adsorption versteht man die Erscheinung, daß eine Lösung nach dem Schütteln mit einem Adsorbens konzentrierter wird.

Betrug die Anfangskonzentration der alkoholischen Lösung 1 g im Liter, so wurde etwas Tannin adsorbiert. Nach Schütteln von 50 ccm dieser Lösung mit 1 g Hautpulver war die Tanninkonzentration 0,91 g im Liter. Diese geringe Adsorption aus alkoholischer Lösung ist um so auffallender, als Tannin durch Kohle oder Tonerde in alkoholischer Lösung viel stärker adsorbiert wird als durch Hautpulver, während die Adsorption in wässeriger Lösung beim Hautpulver doch bei weitem stärker ist. Die häufig beobachtete Regel, daß, wenn ein Stoff in dem einen Lösungsmittel vom Adsorbens A stärker adsorbiert wird als von B, diese Beziehung auch gilt, wenn man ein anderes Lösungsmittel benutzt, trifft hier also nicht ein. Es drängt sich dabei die Vermutung auf, daß das Wasser bei der Adsorption des Tannins durch Hautpulver eine Rolle spielt. An einer anderen Stelle wird diese Ansicht noch eine weitere Stütze erlangen. Von einer Gerbwirkung in alkoholischer Lösung war, wie zu erwarten, nichts zu bemerken. Das Hautpulver blieb auch nach sechs Wochen noch rein weiß und löste sich in NaOH ebenso schnell wie frisches Hautpulver.

II. TEIL.

Die Fällung von Gelatine durch Tannin.

Es ist schon von verschiedenen Autoren darauf hingewiesen worden, daß im Verhalten von tierischer Haut und Gelatine Aehnlichkeiten bestehen. Durch Kochen von Haut erhält man eine Gelatinelösung, wie auch Haut und Gelatine die gleiche Zusammensetzung haben. Es soll hier nicht behauptet werden, daß Haut und Gelatine identisch sind; dagegen bestehen ernste Bedenken: es ist doch auf keine Weise möglich, aus Gelatine Haut zu machen. Es soll nur die Anschauung vertreten werden, daß man sich in vielen Fällen an Stelle von Haut der Gelatine bedienen kann. Daß dieses berechtigt ist, wird sich auch im folgenden zur Genüge herausstellen.

Allgemeine Eigenschaften von Gelatine.

Gelatine ist ein typischer Vertreter der Emulsionskolloide. Damit wird ein Kolloid bezeichnet, das im Dispersionsmittel (Lösungsmittel) eine flüssige disperse Phase bildet, zum Unterschiede von den Sus-

pensionskolloiden, deren disperse Phase fest ist (z. B. die kolloiden Metallösungen), Emulsionskolloide reagieren leichter mit dem Dispersionsmittel und daher rührt ihre große Veränderlichkeit. Eine frisch bereitete Gelatinelösung verändert beim Stehen ihre Eigenschaften. So nimmt z. B. die Zähigkeit der Gelatinelösung zu; ist die Lösung nicht zu verdünnt, so wird sie gallertartig: das Gelatinesol wandelt sich in das Gel um. Diese Umwandlung ist reversibel, bei schwachem Erwärmen geht das Gel wieder ins Sol über. Außer dieser reversiblen Umwandlung erfährt das Gelatinesol noch eine irreversible, wenn man es längere Zeit keiner höheren Temperatur aussetzt. Die Zähigkeit nimmt dadurch ab, die Gelatine wird „verseift" (P. v. Schroeder[1]). Infolge dieser verschiedenartigen Veränderungen ist es wichtig, stets unter genau definierten Bedingungen zu arbeiten. Im folgenden wird sich zeigen, wie verschieden sich eine Gelatinelösung je nach ihrer Vorgeschichte verhält.

Die Fällung von Kolloiden.

Wenn auf eine kolloide Lösung ein anderer Stoff einwirkt, so tritt häufig eine Fällung des Kolloids ein. Dabei ist zu unterscheiden die Fällung durch Elektrolyte und die Fällung durch ein anderes Kolloid. Die Fällung durch Elektrolyte zeigt gewisse Eigentümlichkeiten, die darauf schließen lassen, daß elektrische Erscheinungen dabei eine Rolle spielen.

Nach Hardy[2]), Freundlich[3]) u. a. ist bei der Fällung eines positiven Sols die Konzentration und vor allem die Wertigkeit des Anions des fällenden Elektrolyten, bei einem negativen die Wertigkeit des Kations von Bedeutung. Whitney und Ober[4]) zeigten, daß negatives Kolloid die Basis mitreißt, wobei die Lösung natürlich sauer wird. Billiter[5]) zeigte umgekehrt, daß positives Kolloid ($Fe[OH]_3$) die Säure mitreißt.

Bei der gegenseitigen Fällung von Kolloiden konnte Biltz[6]) als allgemeine Regel aufstellen, daß nur entgegengesetzt geladene Kolloide sich fällen, gleichsinnig geladene sich aber unbeeinflußt lassen. Ebenso geben Teague und Buxton[7]) an, daß nur entgegengesetzt geladene

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 75 (1903).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 385 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 129 (1903).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 630 (1902).
[5]) Zeitschr. f. physik. Chem. **51**, 129 (1905).
[6]) Ber. **37**, 1095 (1907).
[7]) Zeitschr. f. physik. Chem. **60**, 469 (1907).

Farbstoffe sich fällen, aber häufig nur in bestimmten Konzentrationsgebieten. Sie finden dabei ein Konzentrationsverhältnis, bei welchem die gegenseitige Fällung vollständig ist; für Azoblau und Neutralrot ist dieses Verhältnis 2 : 1. Wird die ursprüngliche Konzentration des einen Farbstoffs größer genommen, als obigem Verhältnis entspricht, so ist die Fällung unvollständig, der Farbstoff, dessen Konzentration zu groß ist, bleibt teilweise in Lösung, was man aus der Farbe der letzteren sehen kann. Geht die Konzentration des einen Farbstoffs unter eine bestimmte Grenze herunter, so tritt überhaupt keine Fällung mehr ein.

Nach der oben ausgesprochenen Regel über die gegenseitige Fällung von Kolloiden muß man erwarten, daß Gelatine als amphoteres Kolloid, das also positiv und negativ geladen werden kann, durch den negativen Gerbstoff (Tannin) nur dann gefällt wird, wenn es positiv ist. Dieses ist auch tatsächlich der Fall, was noch näher besprochen werden wird.

Die Abhängigkeit der Fällung von Gelatine durch Tannin muß sich, wenn man letzteres im Ueberschuß anwendet und annimmt, daß die Gelatine vollständig gefällt wird, von der Tanninkonzentration quantitativ verfolgen lassen, indem man die Konzentration des Tannins bestimmt. Dieses, sowie die Abhängigkeit der Fällung von der Säurekonzentration zu untersuchen, war der Zweck der folgenden Versuche. Es bestand dabei nach dem S. 31 Gesagten die Hoffnung, daß sich daraus Analogien im Verhalten von Hautpulver und Gelatine ergeben würden, was dann auch noch gezeigt werden wird.

Einfluß von Säuren auf die Fällung der Gelatine durch Tannin.

Ricevuto[1]) hat gezeigt, daß, wie ja zu erwarten war, Gelatine von Tannin nur dann gefällt wird, wenn sie positiv geladen ist, also wenn sie einen Gehalt an Säure hat. Sorgfältig dialysierte Gelatine wird von Tannin nicht gefällt.

Nach meinen Beobachtungen ist es gar nicht nötig, die Gelatine zu dialysieren, es genügt z. B., daß man die Gelatine etwa durch Na_2CO_3 neutral oder schwach alkalisch macht, um die Fällung durch Tannin zu verhindern. Wurde dann schwach angesäuert, so trat wieder Fällung ein.

Dann beobachtete Ricevuto, daß die Fällung der Gelatine durch Tannin wieder aufhörte, sobald die zugefügte Säure eine gewisse Konzentration erreichte. Er führte aber seine Versuche in der Weise

[1]) Koll.-Zeitschr. **3**, 114 (1908).

aus, daß er zu dem neutralen Gelatine-Tanningemisch verschiedene Volumina einer 0,01 n. Säure hinzufügte. Da das Volum der zugesetzten Säure bei seinen Versuchen dasjenige des Gelatine-Tanningemisches bei weitem übertraf, so wurde dadurch statt der beabsichtigten Variation der Säurekonzentration, vielmehr die Konzentration der Gelatine und des Tannins verändert. Es ist natürlich rationeller, die Versuche so anzustellen, daß man immer ein bestimmtes Volum einer Säure von verschiedener Konzentration zum Gelatine-Tanningemisch hinzugibt. Im folgenden werden derartige Versuche angeführt werden.

Die zu diesen Versuchen verwandte Gelatine war die beste des Handels und wurde unter der Marke „salzfrei" verkauft. Trotzdem enthielt sie aber 2,6 Proz. Asche. Eine einprozentige Lösung enthielt Säure, die 0,0005 n. war. Vom Dialysieren wurde abgesehen, denn es sollte hier ja nur die Verhinderung der Fällung untersucht werden, auf welche die geringe Säuremenge kaum einen Einfluß haben konnte, da die Fällung erst bei einer ganz anderen Größenordnung der zugesetzten Säure ausbleibt.

In einem Falle konnte ich Ricevuto's Ergebnis nicht bestätigen. Er gibt an, daß Salzsäure in einer Konzentration von 0,01 n. in einem vierfachen Volum zu 1 Volum des Gelatine-Tanningemisches von 0,46 Proz. Gelatine und 1,72 Proz. Gerbstoff zugesetzt die Fällung verhindert. Dieses konnte ich nicht beobachten, wie hoch auch die Konzentration der Salzsäure war, welche ich zu einem Gelatine-Tanningemisch zusetzte, es trat immer Fällung ein. Die Konzentration der Gelatine betrug dabei im Gemisch 0,5 Proz., die des Tannins 0,75 Proz. Die Säurekonzentration wurde im Bereich von 0,0001 n. bis 0,25 (im Gelatine-Tannin-Säuregemisch) variiert. Ebenso verhielten sich Schwefelsäure und Salpetersäure. Ich bemerke, daß stets dasselbe eintrat, gleichgültig ob man zu einem neutralen Gelatine-Tanningemisch Säure zufügte, oder ob man die Säure zur Gelatine hinzugab und darauf mit Tannin versetzte. Bei organischen Säuren wurde dagegen eine Verhinderung der Fällung bei genügend hoher Säurekonzentration beobachtet. Es wurden untersucht: Essigsäure, Mono- und Dichloressigsäure, Bernsteinsäure und Zitronensäure. (Trichloressigsäure konnte nicht benutzt werden, da es sich erwies, daß sie allein imstande ist, Gelatine zu fällen). Die Versuche wurden so angestellt, daß die Säure zur Gelatine hineingegeben wurde und nach Schütteln erst Tannin zugefügt wurde. Die Konzentration der Gelatine im Gemisch betrug 0,25 Proz., die des Tannins 0,75 Proz. Die Konzentration der Säure ist ebenfalls auf das Volum des Gemisches berechnet.

a) Versuche mit frisch gelöster Gelatine.

Da es nach dem S. 32 Gesagten wahrscheinlich war, daß die Gelatine je nach ihrer Vorgeschichte sich verschieden verhalten würde, wurden Versuche mit frisch gelöster, gallertiger und verseifter Gelatine angestellt. Die Lösung wurde so hergestellt, daß man die Gelatine mit dem Wasser auf dem Wasserbade erwärmte, bis Lösung eingetreten war, wobei darauf geachtet wurde, daß die Temperatur nicht über 70° stieg. Darauf wurde die Lösung filtriert und in den Thermostaten gestellt, bis sie sich auf 20° abgekühlt hatte. Die „frisch gelöste" Gelatine wurde dann sofort für die Versuche verwandt. Die nächste Tabelle zeigt, daß die fällungshindernde Wirkung der Säure mit ihrer Stärke zusammenhängt. Ein + bedeutet, daß deutliche Fällung vorhanden ist, ein 0 bedeutet Trübung und ein — daß weder Fällung noch Trübung vorhanden ist.

Tabelle 20.

Abhängigkeit der Gelatinefällung durch Tannin von der Konzentration der Säuren.

Frisch gelöste Gelatine 0,25 Proz.
Tannin 0,75 Proz.

K =	0,0018	0,155	5,14	0,00665	0,082
Konzentration der Sauren	Essigsäure	Mono-	Dichlor-essigsäure	Bernstein-säure	Zitronen-säure
0,12 n.	—	—	—	—	—
0,06 n.	0	—	—	—	—
0,025 n.	0	—	—	0	—
0,012 n.	+	—	—	+	0
0,006 n.	+	0	—	+	0 +
0,0025 n.	+	+	0	+	+

Diese Versuche sind ja nur qualitativer Natur. Man kann das Eintreten resp. Nichteintreten der Fällung nicht in einem bestimmten Punkte angeben. Der Uebergang von einer Lösung, die vollständig klar ist, zu einer, bei der sicher eine Fällung zu beobachten ist, ist ganz allmählich. Dazwischen treten Trübungen ein. Immerhin sieht man doch aus dieser Tabelle, daß, wenn auch die Fällung nicht gerade

bei einer bestimmten H·-Konzentration eintritt, die fällungsverhindernde Wirkung der Säuren mit ihrer Stärke zusammenhängt.

b) Versuche mit Gelatinegel.

Ganz ähnliche Versuche wurden mit Gelatinegel gemacht, welches durch 24 Stunden langes Stehen des Sols erhalten worden war. Es war bereits zu einer Gallerte erstarrt, die sich aber noch mit einer Pipette aufsaugen ließ. Die Untersuchung zeigte, daß jetzt eine viel höhere Säurekonzentration erforderlich ist, um die Fällung zu verhindern.

Tabelle 21.

Abhängigkeit der Fällung eines Gelatinegels von der Säurekonzentration. Die frisch gelöste Gelatine hatte 24 Stunden gestanden.

Konzentration der Gelatine 0,25 Proz.
Konzentration des Tannins 0,75 Proz.

Konzentration der Säure	Essigsäure	Monochlor-essigsäure
1 n.		-
0,5 n.	+	-
0,25 n.	+	+
0,1 n.	+	+

Daß diese Verschiebung der Verhältnisse aufs engste mit der Sol-Gelumwandlung zusammenhängt, läßt sich leicht zeigen. Erwärmt man das Gel ein wenig und untersucht es wieder nach kurzem Abkühlen, so sind die Erscheinungen dann genau so wie in Tabelle 20. Durch das Erwärmen wandelt sich das Gel ins Sol um, das wieder seine ursprünglichen Eigenschaften zeigt.

c) Versuche mit verseifter Gelatine.

Es ist schon erwähnt worden, daß die Gelatine durch längeres Erwärmen auf höhere Temperatur eine irreversible Umwandlung erfährt, die Verseifung genannt wird. Die Verseifung wurde ausgeführt, indem eine einprozentige Gelatinelösung in einem Kolben mit Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde (bei 100°). Der erste Versuch wurde gemacht, nachdem die Lösung vier Stunden auf 100° erhitzt worden war, ein zweiter nach zehnstündigem Erhitzen, wodurch die Verseifung vollständig geworden war. Die Lösungen wurden nach dem Erhitzen ca. zehn Minuten im Thermostaten abgekühlt und dann

sofort untersucht. Zur Vereinfachung sei im folgenden die Konzentration der Säure, bei welcher die Fällung der Gelatine durch Tannin aufhört, „kritische Fällungskonzentration“ genannt.

Tabelle 22a und b.

a) Die Gelatine war vier Stunden auf 100° erhitzt worden und wurde sofort untersucht.

(Konzentration wie in Tabelle 20 und 21)

Konzentration der Säuren	Essigsäure	Mono-	Dichlor-essigsäure	Bernstein-saure	Zitronen-säure
0,12 n.	—	—	—	—	—
0,06 n.	0	—	—	0	—
0,025 n.	+	—	—	+	—
0,012 n.	+	—	—	+	—
0,06 n.	+	0	—	+	0
0,025 n.	+	+	0	+	+
0,012 n.	+	+	+	+	+

b) Die Gelatine war zehn Stunden auf 100° erhitzt worden und wurde sofort untersucht.

Kritische Fällungskonzentration = 0,06 n. Essigsäure.

Man sieht aus diesen Tabellen, daß die kritische Fällungskonzentration durch Verseifen der Gelatine nicht verändert wird, denn die Uebereinstimmung mit Tabelle 20, wo die Versuche mit frisch gelöster Gelatine angeführt sind, ist vollkommen. In einer anderen Hinsicht läßt sich aber doch ein Unterschied zwischen der frisch gelösten und der verseiften Gelatine zeigen.

Es hatte sich ja erwiesen, daß die kritische Fällungskonzentration von der Sol-Gelumwandlung abhängig war, und zwar stieg sie, je weiter die Umwandlung zum Gel gegangen war. An einer verseiften Gelatine beobachtet man nun keine derartige Umwandlung, ihre Zähigkeit nimmt beim Stehen nach vollständigem Verseifen nicht mehr zu. Die kritische Fällungskonzentration der verseiften Gelatine nimmt dagegen zu, wenn die Gelatine steht, und zwar um so langsamer, je weiter die Verseifung gegangen ist. Nach den Messungen von P. v. Schroeder[1]) verändert eine einprozentige Gelatinelösung nach fünfstündigem Erhitzen auf 100° ihre Zähigkeit überhaupt nicht mehr,

[1]) loc. cit. S. 32.

weder durch längeres Stehen noch durch weiteres Erhitzen; die kritische Fällungskonzentration verändert sich jedoch noch beim Stehen einer zehn Stunden lang verseiften Gelatine, wie aus der nächsten Tabelle hervorgeht.

Tabelle 23.

Die Gelatine war auf 100° erhitzt worden		Die Gelatine hatte nach dem Erhitzen auf 100° gestanden	
Stunden	Stunden	24	70
4	kritische Fällungskonzentration der Essigsäure	0,5 n.	0,5 n.
10		0,12 n.	0,5 n.

Auch diese Veränderung ist reversibel. Erwärmte man eine verseifte Gelatine, die durch 70 Stunden langes Stehen die kritische Fällungskonzentration für Essigsäure 0,5 n. hatte und maß sie nach kurzem Abkühlen wieder, so fand man den Wert 0,06 n., wie ihn sowohl frisch gelöste, als auch verseifte Gelatine, die nicht lange gestanden hatte, zeigten.

Die Adsorption von Tannin durch Gelatine.

Es war schon S. 33 darauf hingewiesen worden, daß man bei Verwendung eines Ueberschusses von Tannin die Fällung von Gelatine quantitativ verfolgen könne, wenn man die Annahme macht, daß die Gelatine vollständig gefällt werde. Durch Bestimmung der Tanninkonzentration vor und nach der Fällung kann man dann die mitgerissene Tanninmenge berechnen. Die folgenden Versuche wurden in der Weise angestellt, daß zu gleichen Volumina Gelatinelösung von verschiedener Konzentration gleiche Volumina Tanninlösung von gleicher Anfangskonzentration gegeben wurden; bei anderen Versuchen wurde dann mit anderer Anfangskonzentration des Tannins gearbeitet. Diese Versuche entsprechen also ganz den Adsorptionsversuchen, wo das Adsorbens ein fester Körper war; der Unterschied besteht jetzt nur darin, daß man als Anfangskonzentration des Tannins nicht die Konzentration der zugesetzten Tanninlösung rechnen darf, sondern diejenige, welche sich durch das Verdünnen mit der Gelatinelösung berechnet.

a) Adsorption durch frisch gelöste Gelatine.

Tabelle 24.

$^1/_p = 0{,}28$

1prozent. Gelatine ccm	H_2O ccm	$\frac{a}{v}$ Proz.	Tanninlösung ccm	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.
1	9	1	20	9,1	2780	2540
3	7		20	7,0	2990	2500
5	5		20	6,3	2230	2440
10	0		20	3,7	1890	2020
2	3	0,333	25	2,0	1880	1760
4	1		25	1,3	1500	1540
1	4	0,12	25	0,62	1390	1300
2	3		25	0,41	1050	1140

Die Bezeichnungen der Resultate sind wie früher angegeben: Die Konzentration — Gramm in Liter, $\frac{x}{m}$ mg pro Gramm Gelatine; $\frac{a}{v}$ bezieht sich auf das Volum des Gemisches.

Ordnet man die Werte für $lg\, c$ und $lg\, \frac{x}{m}$ in ein Diagramm ein, so erhält man die Adsorptionsisotherme, wie man auch aus der genügenden Uebereinstimmung der Werte $\frac{x}{m}$ gef. und ber. sehen kann.

Um einen Einblick in die Genauigkeit zu erhalten, mit welcher diese Versuche reproduzierbar sind, seien noch Versuche mit zwei anderen Gelatinelösungen, die mit A und B bezeichnet sind, angeführt. Die Lösungen wurden gleichzeitig hergestellt und ganz gleichmäßig behandelt.

Tabelle 25.

1proz. Gelatine ccm	H_2O ccm	Tanninlösung $\frac{a}{v}$ -1 Proz. ccm	A. $^1/_p = 0{,}30$ c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	B. $^1/_p = 0{,}30$ c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.
5	5	20	6,24	2260	2170	6,17	2300	2210
10	0	20	4,20	1704	1900	3,93	1810	1950
		$\frac{a}{v} = 0{,}1$ Proz.						
1	9	20	0,54	1350	1310	0,52	1410	1380
2	8	20	0,29	1080	1070	0,25	1120	1110

Die Uebereinstimmung sowohl dieser Versuche untereinander, als auch mit der vorigen Tabelle ist befriedigend. Man sieht durchaus, daß man es mit einer gut reproduzierbaren Erscheinung zu tun hat. Nachdem sich also zwischen der Fällung der Gelatine und der Adsorption durch feste Adsorbentien eine völlige Analogie herausgestellt hat, konnte auch noch weiter untersucht werden, ob sich nicht auch andere Eigenschaften, die für die Adsorptionserscheinungen charakteristisch sind, am Fällungsprodukt Gelatine—Tannin würden nachweisen lassen. Dieses ist tatsächlich der Fall. So ergaben Gleichgewichtsversuche, die in schon früher beschriebener Weise angestellt wurden, daß es sich wirklich um ein Gleichgewicht handelt, das sich von beiden Seiten einstellt.

I. 10 ccm einprozentige Gelatine wurden mit 75 ccm einer 0,5prozentigen Tanninlösung gefällt; $c = 2{,}14$ (Gramm in Liter).

II. 10 ccm einprozentige Gelatine wurden mit 25 ccm 1,5proz. Tanninlösung gefällt, darauf mit 50 ccm Wasser verdünnt, geschüttelt und nach ca. einstündigem Stehen zentrifugiert und titriert; $c = 2{,}12$.

Im Einklang damit steht folgender Versuch: Das Fällungsprodukt Gelatine—Tannin wurde in einem Zentrifugierröhrchen von der darüberstehenden Lösung durch Abgießen getrennt und darauf mit Alkohol, welcher öfters erneuert wurde, einige Tage stehen gelassen. Dann wurde der Alkohol abgegossen und der Rückstand einige Male mit Wasser gewaschen und schließlich mit Wasser erwärmt, wobei er in Lösung ging. Diese Lösung gab mit Tannin wieder eine Fällung. Zu diesem Versuche hatte folgende Ueberlegung geführt. Da eine wässerige Gelatinelösung (eine alkoholische war nicht zu verwenden, da Gelatine sich nicht in Alkohol löst) mit einer alkoholischen Lösung keine Fällung gibt, wie ein daraufhin angestellter Versuch zeigte, so konnte man annehmen, daß Tannin in alkoholischer Lösung von Gelatine nicht adsorbiert wird. Wenn nun Gelatine kein Tannin aus alkoholischer Lösung adsorbiert, so muß aus dem Fällungsprodukt Gelatine—Tannin, falls es eine „Adsorptionsverbindung“ ist, das Tannin in Lösung gehen, da sonst kein Gleichgewicht bestehen kann, und zwar müßte danach alles Tannin in Lösung gehen. Dieses war nun bei obigem Versuch wohl nicht vollständig eingetreten, denn es blieb beim Lösen des Rückstandes ein geringer Teil unlöslich, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die „lockere Adsorptionsverbindung“ in eine „fester gebundene“ übergegangen war.

b) Adsorption durch Gelatinegel.

Da die Versuche über die kritische Fällungskonzentration der Säuren gezeigt hatten, wie sehr die Eigenschaften einer Gelatinelösung von deren Vorgeschichte abhängen, so wurden auch Adsorptionsversuche mit Gelatinegel, das durch 24 Stunden langes Stehen einer einprozentigen frisch gelösten Gelatinelösung gewonnen worden war, angestellt. Das Gel war bereits vollkommen erstarrt. Ganz eindeutig sind die erhaltenen Resultate nicht, denn vor allem zeigte sich, daß die adsorbierten Mengen um so größer sind, je stärker das Gelatine-Tanningemisch geschüttelt worden war, die Konzentration der Lösung wurde also immer kleiner. Der durch starkes Schütteln erreichte Endwert der Konzentration, der durch weiteres Schütteln nicht mehr verändert wurde, war immer etwas größer, als derjenige, der aus einem entsprechenden Versuch mit Gelatinesol gefunden wurde, wie die folgenden Zahlen zeigen:

	c	
	A	B
1prozent. Gelatinesol (10 ccm) + 20 ccm 1,5prozent. Tannin	4,2	3,9
1prozent. Gelatinegel (10 ccm) + 20 ccm 1,5prozent. Tannin	4,9	4,7

A und B bedeuten die beiden Gelatinelösungen in Tabelle 25. Der Niederschlag der Fällung des Gels hatte eine andere Struktur als derjenige der Solfällung. Die Gelfällung setzte sich in bedeutend größeren Flocken ab als die Solfällung. Es ist daher auch durchaus möglich, daß das größere c der Gelfällung dadurch bedingt ist, daß nicht gefällte Gelatine von der gefällten okkludiert wird; die faktisch adsorbierende Gelatinemenge wäre also in diesem Falle kleiner als die gesamte Gelatinemenge.

Es können im Zusammenhange mit der hier ausgesprochenen Ansicht, daß die nicht gefällte Gelatine von der gefällten okkludiert wird, Erscheinungen beschrieben werden, die eintreten, wenn man ein Stück Gelatinegallerte vorsichtig mit Tanninlösung zusammenbringt. Läßt man die Tanninlösung einige Zeit auf die Gallerte einwirken, so werden die Gelatineschichten, die sich in der Nähe der Oberfläche befinden, vom Tannin gefällt; die Gallerte überzieht sich mit einer Haut, die aus dem Fällungsprodukt besteht, während im Innern die Gelatine unverändert bleibt. Gießt man das Tannin vorsichtig ab und wäscht einige Male mit Wasser aus, so kann man unter Umständen beobachten, daß die mit Wasser überschichtete Gallerte bei gelindem Erwärmen Kugelgestalt annimmt, was durch das Flüssigwerden der Gallerte im Innern der Haut bedingt ist. Meistens gelingt indessen

der Versuch nicht so, wie eben beschrieben, sondern das Häutchen reißt, noch bevor die Gallerte die Kugelgestalt hat annehmen können, und die Gelatine wird dann mit großer Gewalt herausgespritzt, so daß im Innern des recht elastischen Häutchens gar keine Gelatine mehr verbleibt.

c) Adsorption durch verseifte Gelatine.

Durch zehnstündiges Erhitzen war die Gelatine vollständig verseift worden. Ihre Adsorption unterschied sich nicht merklich von der durch frisch gelöste, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht.

Tabelle 26.

1prozent. Gelatine ccm	H_2O ccm	$\frac{a}{v}$ des Tannins im Gemisch Proz.	Tanninlösung ccm	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.
5	5	1	20	6,24	2260	2160
10	0		20	4,14	1780	1950
1	9	0,1	20	0,53	1380	1320
2	8		20	0,25	1120	1120

Ebenso wie die verseifte Gelatine in bezug auf die fällungsverhindernde Wirkung der Säuren sich nicht merklich von der frisch gelösten Gelatine unterschied, ist auch die Adsorption durch frisch gelöste nicht unterschieden von der durch verseifte Gelatine.

Einfluß von Salzen auf die Adsorption von Tannin durch Gelatine.

Der Einfluß von Salzen auf die Adsorption des Tannins durch Gelatine kann sich in zweifacher Weise bemerkbar machen: Einmal kann die Adsorption dadurch verändert werden, daß die Adsorption des Tannins zurückgedrängt wird, da jetzt zwei Stoffe adsorbiert werden; zweitens können die Veränderungen, die eine Gelatinelösung durch den Zusatz von anderen Stoffen erfährt, von Einfluß auf die Adsorption sein. Der erste Einfluß würde zutage treten, wenn man eine Gelatine mit salzhaltiger Tanninlösung fällt, der erste und der zweite zusammen, wenn eine salzhaltige Gelatine durch Tannin gefällt wird. Es ist hier nur der erste Fall untersucht worden, denn bei der Größe der Versuchsfehler war anzunehmen, daß ein verschiedenes Verhalten kaum

mit Sicherheit beobachtet werden könnte. Es werden aber später unter günstigeren Bedingungen ähnliche Versuche angegeben werden, wo an Stelle der Salze Säuren verwendet wurden; dort wird es sich zeigen, daß man einen derartigen Unterschied nachweisen kann.

In der Tabelle 27 sind einige Versuche angeführt, wo Gelatine durch salzhaltige Tanninlösung gefällt wurde. Die Konzentration der Salze bezieht sich auf die Tanninlösung. In der zehnmal verdünnteren Lösung des Tannins ist auch die Salzkonzentration zehnmal kleiner. Der Einfluß der Salze ist nicht groß; er tritt nur bei dem Versuch mit 1,5 n. Na_2SO_4 deutlich hervor, bei den anderen liegen die Abweichungen von den Adsorptionsversuchen ohne Salzzusatz innerhalb der Fehlergrenzen. Ein Vergleich der beiden Reihen mit 0,5 n. und 1,5 n. Na_2SO_4 zeigt, daß im letzteren Falle die Adsorption des Tannins deutlich zurückgegangen ist, was ja nach Masius[1]), der die Adsorption in Gemischen organischer Säuren untersucht hat, zu erwarten war.

Einfluß von Säuren auf die Adsorption von Tannin durch Gelatine.

Die Versuche S. 35 haben gezeigt, welchen Einfluß ein Säurezusatz auf die Fällung der Gelatine durch Tannin hat. Nachdem sich dann herausgestellt hatte, daß die Fällung der Gelatine durch Tannin nach dem Adsorptionsgesetz erfolgt, konnte man hoffen, durch die Bestimmung der Tanninkonzentration bei der Fällung der Gelatine einen Einfluß wechselnder Säuremengen auf die Adsorption des Tannins zu finden und dadurch einen näheren Einblick in die Wirkung der Säuren zu erhalten. Ein Einfluß auf die Adsorption ist zweifellos vorhanden, aber er ist nicht so groß, daß die Ergebnisse als absolut sicher gelten können, denn die Unterschiede in der Adsorption liegen fast innerhalb der Versuchsfehler. Dennoch war das allgemeine Bild, das durch eine größere Anzahl von Versuchen gewonnen wurde, ein stets wiederkehrendes, und aus diesem Grunde sollen die Versuche hier angeführt werden, wenn auch nicht verhehlt werden kann, daß den Schlüssen, die aus diesen Versuchen gezogen werden, wegen der Unsicherheit der einzelnen Werte kein großes Gewicht beigelegt werden darf.

Da, wie im vorhergehenden gezeigt wurde, ein Unterschied im Verhalten der starken Mineralsäuren und der organischen Säuren in bezug auf die Verhinderung der Fällung von Gelatine durch Tannin

[1]) loc. cit. S. 6.

Tabelle 27.

1prozent. Gelatine ccm	H_2O ccm	$\frac{a}{v}$ der Tanninlösung Proz.	Tanninlösung ccm	0,1 n. NaCl			$^1/_{10}$ n. $MgSO_4$			0,5 n. Na_2SO_4			1,5 n. Na_2SO_4		
				c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.	c	$\frac{x}{m}$ gef.	$\frac{x}{m}$ ber.
5	5	1	20	6,04	2380	2220	6,4	2200	2060	6,5	2100	2010	7,3	1640	1640
10	0	1	20	4,00	1810	1940	4,3	1700	1800	4,24	1730	1850	5,2	1440	1500
1	9	0,1	20	0,55	1350	1310	0,57	1330	1300	0,52	145	1300	0,76	1210	1110
2	8	0,1	20	0,30	1090	115	0,28	109	1120	0,30	1050	1150	0,35	980	1030

sich herausgestellt hatte, sind hier Versuche mit Schwefelsäure und Essigsäure ausgeführt worden. Die Versuche wurden so angestellt, daß zu gleichen Mengen Gelatinelösung gleiche Volumina verschieden konzentrierter Säuren zugefügt wurden und dann, natürlich nachdem die Gelatine-Säuremischung kräftig geschüttelt worden war, gleiche Mengen Tanninlösung zugesetzt wurden. Der Niederschlag wurde, wie auch früher, abzentrifugiert und darauf die Konzentration des Tannins gemessen. Daß bei diesen Versuchen die günstigsten Bedingungen in bezug auf die gegenseitigen Konzentrationsverhältnisse und auch die Tanninkonzentration so gewählt wurde, daß die Titrationsfehler möglichst gering wurden, ist selbstverständlich.

Es wurden wieder Versuche mit frisch gelöster, verseifter Gelatine und Gelatinegel angestellt.

a) Versuche mit frisch gelöster Gelatine.

Tabelle 28.

10 ccm einprozentige Gelatine
20 ccm zweiprozentiges Tannin
10 ccm Säurezusatz.

Konzentration der Essigsäure im Gemisch	$\frac{1}{\infty}$ n.	0,01 n.	0,06 n.	0,25 n.
Konzentration des Tannins nach der Fällung (Gramm in Liter)	4,70	4,63	5,00	10 (keine Fällung)
Konzentration von H_2SO_4 im Gemisch	0,0005 n.	0,005 n.	0,05 n.	0,5 n.
Konzentration des Tannins nach der Fällung	4,63	4,82	4,94	4,70

Ein geringer Säurezusatz bewirkt eine etwas stärkere Adsorption. Eine Erhöhung der Säurekonzentration bedingt dann eine Erniedrigung der Adsorption, und zwar scheint bei der Essigsäure die Konzentration des Tannins stetig zu steigen, bis keine Fällung eintritt, während bei der Schwefelsäure die Konzentration des Tannins mit wachsender Säurekonzentration ein Maximum erreicht, um dann wieder zu fallen. Ein derartiges Verhalten konnte man eigentlich nach den bereits besprochenen Versuchen, bei denen die Abhängigkeit der Fällung der Gelatine durch Tannin von der Säurekonzentration untersucht wurde, erwarten.

Neutrale Gelatine wird ja durch Tannin nicht gefällt, erst bei Säurezusatz tritt Fällung ein; da nun bei der Fällung Tannin adsorbiert wird, so muß, wenn man von neutraler Gelatine ausgeht, bei Zusatz von ganz geringen Säuremengen die Konzentration des Tannins sinken. Da die Fällung bei weiterem Zusatz von Säure wieder aufhört, so muß die Konzentration des Tannins irgendwo ein Minimum erreichen. Das ist auch in der Tabelle bei den Versuchen mit Essigsäure zu sehen.

Bei Versuchen mit Schwefelsäure müssen die Verhältnisse anders liegen, denn eine Steigerung der Säurekonzentration hebt hier die Fällung nicht mehr auf. Hier nimmt, nachdem die Konzentration des Tannins ebenso wie bei den Essigsäureversuchen bei kleinen Säurekonzentrationen durch ein Minimum gegangen war, die Konzentration des Tannins auch zu, aber nicht mehr bis zu dem ursprünglichen Wert, sondern sie fällt wieder, nachdem sie ein Maximum erreicht hatte. Es hat den Anschein, als ob irgend ein Umstand hier wieder die Fällung hervorruft. Wenn man berücksichtigt, daß nach Tabelle 20 eine bestimmte $H^{\cdot}$-Konzentration die Fällung wieder aufzuheben scheint, so muß man sich fragen, welcher Umstand denn die Abweichungen bei der Schwefelsäure (u. HCl und HNO_3) bedingt. Es ist vielleicht möglich, daß jetzt das Anion stärker fällend wirkt und folgender Versuch scheint diese Annahme zu stützen. Gibt man zu einem Gelatine-Tanningemisch, das so viel Essigsäure enthält, daß keine Fällung eintritt, etwas Na_2SO_4, so tritt durch diesen Zusatz wieder Fällung ein.

b) Versuche mit Gelatinegel.

Ganz dieselben Versuche wurden mit einem einprozentigen Gelatinegel angestellt, das durch Stehen eines Gelatinesols während drei Tagen entstanden war. Nach S. 36 verhindern die organischen Säuren die Fällung eines Gelatinegels erst in viel höheren Konzentrationen. Dieses spricht sich auch in den Adsorptionsversuchen aus, wie die nächste Tabelle zeigt. Es ist im allgemeinen dasselbe Bild, nur ist wegen der geringeren Adsorption des Tannins durch Gelatinegel die Konzentration durchweg größer als bei den Versuchen mit frisch gelöster Gelatine. Der Gang der Tanninkonzentration mit wechselnder Säurekonzentration ist auch wie in der Tabelle 28, nur ist wegen der viel größeren kritischen Fällungskonzentration der Essigsäure eine Verschiebung eingetreten.

Tabelle 29.

10 ccm einprozentiges Gelatinegel
10 ccm Säurezusatz
20 ccm zweiprozentiges Tannin.

Konzentration der Essigsäure im Gemisch	$\frac{1}{\infty}$	0,01 n.	0,06 n.	0,25 n.
Konzentration des Tannins	5,67	5,49	5,49	5,80
Konzentration der H_2SO_4 im Gemisch	0,0002 n.	0,002 n.	0,025 n.	0,25
Konzentration des Tannins	5,61	6,16	6,22	5,55

c) Versuche mit verseifter Gelatine.

Da die Versuche mit verseifter Gelatine mit denen, bei welchen frisch gelöste Gelatine verwandt wurde, völlig identisch sind, so sei ihre Wiedergabe unterlassen.

Es muß noch kurz erwähnt werden, daß sich bei der Einwirkung von H_2SO_4 auf die Gelatine-Tanninfällung ein verschiedenes Aussehen des Niederschlages bemerkbar macht, je nachdem ob die Säurekonzentration groß oder klein ist. Bei kleiner Säurekonzentration ist der Niederschlag flockig und unterscheidet sich nicht von dem ohne Säurezusatz erhaltenen. Bei höherer Säurekonzentration wird er viel feinkörniger. Im Zentrifugierröhrchen findet man eine festzusammengefügte Masse, die beim Stehen sich zusammenzieht und hart wird, so daß man sie brechen kann. Der Unterschied ist so deutlich, daß man aus dem bloßen Aussehen des Niederschlages mit vollkommener Sicherheit angeben kann, welcher einer verdünnten und welcher einer konzentrierten Säurelösung entstammt. Bei den Versuchen mit Hautpulver war auch ein Unterschied je nach der Säurekonzentration zu bemerken. In den verdünnten Lösungen wird das Hautpulver bräunlich, bei höherer Säurekonzentration bleibt es stets rein weiß.

Sodann muß noch die Frage erörtert werden, ob man zu derselben Tanninkonzentration gelangt, je nachdem, ob man die Gelatine zuerst mit Säure versetzt und dann mit Tannin fällt, oder aber erst die Gelatine fällt und dann die Säure zufügt. Eine ganz sichere Antwort kann wegen der großen Versuchsfehler nicht angegeben werden, wenigstens nicht für die Versuche mit Schwefelsäure. Hier waren die

Unterschiede so gering, daß man wohl fürs erste annehmen kann, daß man in beiden Fällen dieselbe Tanninkonzentration erhält, wenn auch die Versuche nicht ganz übereinstimmend waren; bei mittleren Säurekonzentrationen (etwa 0,01 n.) war die Tanninkonzentration der Versuche, wo die Säure nach der Fällung zugesetzt wurde, etwas höher, was aber auf ungenügendes Schütteln zurückgeführt werden kann. Bei der Essigsäure konnte indessen in dem Konzentrationsgebiet, wo die Fällung bald aufhört, ein derartiger Einfluß festgestellt werden.

Tabelle 30.

10 ccm einprozentige Gelatine (frisch gelöst)
20 ccm zweiprozentiges Tannin
10 ccm Essigsäure.

Konzentration der Essigsäure im Gemisch	0,01 n.	0,5 n.
	Konzentration des Tannins	
Erst Säure zugefügt, dann gefällt	4,7	(keine Fällung) 10
Erst gefällt, dann Säure zugefügt	5,1	5,4

Wird die Gelatine vollständig gefällt?

Diese Frage ist nicht systematisch untersucht worden, denn die Regelmäßigkeit, die man bei der Fällung der Gelatine durch Tannin beobachtet und die darin liegt, daß man die Fällung bei einem Ueberschuß von Tannin innerhalb der Versuchsfehler mit Hilfe des Adsorptionsgesetzes beschreiben kann, sprach wohl dafür, daß die Fällung vollständig ist, oder daß nur ein geringer Bruchteil in Lösung bleibt. Einige Versuche weisen darauf hin, daß die Fällung nicht vollständig ist. Gelatine übt eine ungeheuer große Schutzwirkung auf eine kolloide Goldlösung gegenüber der fällenden Wirkung von Elektrolyten aus. Nach Zsigmondy[1]) genügen 0,005—0,01 mg Gelatine, um 10 ccm einer Goldlösung vor dem Gefälltwerden durch 1 ccm 2 n. NaCl zu schützen. Die Lösung, welche nach dem Fällen der Gelatine durch Tannin erhalten worden war, zeigte auch eine deutliche Schutzwirkung,

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **40**, 697 (1901).

zum Zeichen, daß nicht alle Gelatine gefällt war, denn Tannin übt, wie ein daraufhin angestellter Versuch zeigte, keine Schutzwirkung aus. Es ist aber höchst wahrscheinlich, daß der nicht gefällte Anteil der Gelatine nur einen geringen Bruchteil der gesamten Gelatinemenge ausmacht.

Zeitliche Veränderungen.

Ebenso wie das Hautpulver-Tanningemisch auf sein zeitliches Verhalten untersucht wurde, sind auch mit einem Gelatine-Tanningemisch derartige Versuche gemacht worden. Ein wesentlicher Unterschied besteht gegenüber den HautpulververSuchen: Während beim letzteren die Konzentration des Tannins im Laufe der ersten Tage sehr schnell abnahm, war bei der Gelatine kein oder nur ganz geringer Konzentrationsabfall zu beobachten; jedenfalls ist letzterer nicht zu vergleichen mit demjenigen bei den Hautpulverversuchen.

Ein nicht sterilisiertes Gelatine-Tanningemisch zeigte oft, aber nicht immer Gallussäurebildung, die sich durch ein Ansteigen der Tanninkonzentration bemerkbar machte.

Wichtiger sind die Versuche, die denen auf S. 24 vollkommen analog sind und die zeigen sollten, ob sich das Tannin vollständig auswaschen läßt, wenn die Lösung verdünnt wird. Es wurden wieder zwei Versuchsreihen angestellt, die eine wurde auf das Fünffache verdünnt, die andere nicht.

Tabelle 31.

25 ccm einprozentige Gelatine
25 ccm zweiprozentiges Tannin (mit $HgCl_2$ sterilisiert).

Zeit in Tagen	Konzentration der nicht verdünnten Lösung (Gramm in Liter)	Konzentration der auf das Fünffache verdünnten Lösung		Differenz
		gefundene Konzentration	gef. Konzentration mit 5 multipliziert	
1	1,00	0,26	1,30	0,30
4	1,00	0,24	1,20	0,20
8	0,94	0,24	1,20	0,26
14	0,94	0,22	1,10	0,16

Es scheint demnach, daß hier ähnliche Verhältnisse obwalten wie beim Hautpulver, wenn sie auch nicht so deutlich ausgesprochen sind.

Ueber die Natur der Gelatinelösung.

Um die beobachteten Erscheinungen, die mit den verschiedenen Zuständen einer Gelatinelösung zusammenhängen, unter einheitlichen Gesichtspunkten betrachten zu können, erscheint es zweckmäßig, auf die Vorstellungen einzugehen, die man sich über die Gelatinelösung macht. Da diese Frage aber mit derjenigen über die Natur der kolloiden Lösungen überhaupt eng verknüpft ist, so sollen darüber einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt werden.

Es war früher eine große Streitfrage, ob die kolloiden Lösungen wahre Lösungen eines Stoffes von notwendig hohem Molekulargewicht oder Suspensionen kleiner Teilchen sind. Diese Fragestellung ist unzweckmäßig, denn sie enthält doch die durch nichts bewiesene Annahme, daß eine wahre Lösung keine diskreten Massenteilchen des gelösten Stoffes enthält. Denn wenn man in einer wahren Lösung diskrete Massenteilchen annimmt, so besteht kein prinzipieller Unterschied mehr zwischen Suspensionen, kolloiden und wahren Lösungen, da diese Systeme sich nur durch die Größe der Teilchen unterscheiden. Für die kolloiden Lösungen besteht wohl kaum noch ein Zweifel darüber, daß es Suspensionen sehr kleiner Teilchen sind, wie es schon Barus und Schneider[1]) wahrscheinlich gemacht hatten und durch die Untersuchungen von Zsigmondy[2]) am Ultramikroskop zur Gewißheit geworden ist.

Nun hat neuerdings Svedberg[3]) aus optischen Messungen, indem er die Teilchen einer kolloiden Goldlösung immer kleiner machte bis weit in das Gebiet hinein, wo sie auch ultramikroskopisch nicht mehr aufgelöst werden können, den Schluß gezogen, daß man den Molekülen in der Lösung körperliche Existenz, und zwar experimentell nachweisbar, zuschreiben muß.

Andererseits hat Perrin[4]) (s. a. Duclaux[5]) und Perrin[6]) aus der Brown'schen Bewegung von Gummigutt-Teilchen mit Hilfe der Stokes'schen Formel die Konstante R in der allgemeinen Gasgleichung $PV = RT$ berechnet und sie in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit dem auf anderem Wege ermittelten Werte gefunden. Daraus geht aber mit Notwendigkeit hervor, daß zwischen einer

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **8**, 278 (1891).
[2]) Zur Erkenntnis der Kolloide (Jena 1905).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **65**, 324 (1909).
[4]) Compt. rend. **146**, 967 (1908).
[5]) Compt. rend. **147**, 131 (1908).
[6]) Compt. rend. **147**, 475 u. 530 (1909).

wahren und einer kolloiden Lösung kein prinzipieller Unterschied mehr gemacht werden kann. Dennoch erscheint es zweckmäßig, die alte Einteilung in wahre und kolloide Lösungen beizubehalten, aber es ist im Auge zu behalten, daß der Unterschied nur in der Größenordnung der in Frage kommenden Größen: Molekulargewicht, osmotischer Druck, Gefrierpunktserniedrigung, Diffusionskoeffizient u. a. besteht.

Die kolloiden Lösungen faßt man daher zweckmäßig als zweiphasige Gebilde auf. Eine Gelatinelösung und allgemein die Lösung eines Emulsionskolloides (Wo. Ostwald[1]) kann man nach Hardy[2]) als ein derartiges Gebilde ansehen, in welchem beide Phasen flüssig sind. Beide Bestandteile lösen sich teilweise, was man deutlich sieht, wenn man Gelatine und Wasser, etwa bei Zimmertemperatur, zusammenbringt. Die Gelatine quillt auf, während ein geringer Teil sich im Wasser löst. Erwärmt man dieses System, so geht die Quellung weiter und bei etwa 50° hat es den Anschein, daß völlige Mischbarkeit eintritt. Kühlt man diese Lösung wieder ab, so muß sich der frühere Zustand einstellen, es muß Entmischung eintreten. Diese Entmischung geht nun recht langsam vor sich. Der Endzustand stellt sich allmählich ein, die Tröpfchen der Phase mit Gelatineüberschuß wachsen, was schon Hardy[3]) beobachtete. Neuerdings hat auch Menz[4]) die Gelbildung mit dem Ultramikroskop untersucht. Es fand dabei eine allmähliche Vergrößerung der Teilchen, die sich anfangs in lebhafter Brown'scher Bewegung befanden. Mit dem Wachsen der Teilchen nahm die Brown'sche Bewegung ab und hörte schließlich auf.

Man kann nun alle Erscheinungen, durch welche sich ein Gelatinegel vom Sol unterscheidet, erklären, wenn man weiß, daß der Unterschied in der Teilchengröße liegt. Daß die Zähigkeit mit wachsender Teilchengröße zunimmt, ist leicht verständlich. Auch ist es erklärlich, daß das Gel sich leichter fällen läßt als das Sol. Wir sahen, daß die kritische Fällungskonzentration der Säuren beim Gel höher war als beim Sol. Nimmt man fürs erste an, solange noch keine Untersuchungen vorliegen, daß die erste Fällung, wenn man von einer neutralen Gelatine ausgeht, beim Sol und beim Gel bei gleicher Säurekonzentration eintritt, so sieht man, daß das Gebiet der Säurekonzentration, innerhalb welcher eine Fällung des Gels statthat, größer

[1]) Koll.-Zeitschr. **1**, 291 (1907).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 326 (1900).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **66**, 129 (1909).

ist, als dasjenige, in welchem das Sol gefällt wird. Auch die geringere Adsorption von Tannin durch das Gel wäre unter diesem Gesichtspunkte erklärt.

Es verdient noch bemerkt zu werden, daß die Reversibilität aller Erscheinungen, die mit der Sol-Gelumwandlung zusammenhängen (Veränderung der Zähigkeit, der Goldzahl, welche von Menz[1]) beobachtet wurde, der kritischen Fällungskonzentration und der Adsorption), dafür spricht, daß man es bei der Gelatine mit einem Gleichgewicht, wie es im vorhergehenden angeführt wurde, zu tun hat.

Auffallend ist die Tatsache, daß Gelatine bei ca. 50° nicht mehr durch Tannin gefällt wird. In diesem Falle treten nur Trübungen auf, die nicht herauszentrifugiert werden können. Beim Stehen eines derartigen Gemisches findet keine Gelbildung statt.

III. TEIL.

Die Aehnlichkeiten im Verhalten von Hautpulver und Gelatine.

Wir können jetzt, nachdem die Untersuchungen an Hautpulver und Gelatine gesondert besprochen worden sind, dazu übergehen, einen Vergleich anzustellen.

Vor allem ist es bemerkenswert, daß Hautpulver, welches mit $(NH_4)_2CO_3$ versetzt worden war, eine viel schwächere Adsorption des Tannins aufwies, als ohne den Zusatz. Diese Erscheinung ist der Tatsache vollständig analog, daß neutrale Gelatine sich von Tannin nicht fällen läßt.

Ebenso wie die Adsorptionsisotherme die Aufnahme des Gerbstoffes durch Hautpulver darstellt, beschreibt sie die Fällung der Gelatine durch Tannin. Die adsorbierten Mengen sind in beiden Fällen nicht mehr verschieden: Für gleiches c ist das $\frac{x}{m}$ beim Hautpulver 1600, bei Gelatine 2200, während die Adsorption des Tannins durch Kohle oder Tonerde viel kleiner ist. Die Konstante $^1/_p$ ist in beiden Fällen — bei Hautpulver und bei Gelatine — übereinstimmend

[1]) loc. cit. S. 50.

etwa 0,30. Ein wesentlicher Unterschied besteht hingegen darin, daß beim Hautpulver die Aufnahme des Tannins längere Zeit in Anspruch nimmt, während bei der Gelatine sofort nach der Fällung die adsorbierte Menge konstant bleibt.

Hautpulver adsorbiert in alkoholischer Lösung kein Tannin, wässerige Gelatine wird von alkoholischer Tanninlösung nicht gefällt.

Sowohl für Hautpulver als auch für Gelatine konnte gezeigt werden, daß sich im Laufe der Zeit immer weniger Tannin auswaschen läßt. Im Anfang handelt es sich um ein Adsorptionsgleichgewicht, daß im Laufe der Zeit aber in einen irreversiblen Zustand übergeht, wie es auch Körner[1]) und Stiasny[2]) angenommen haben.

Vergleicht man noch den Einfluß der Säuren auf die Adsorption von Tannin durch Hautpulver und Gelatine, so scheint bei der Essigsäure ein Parallelismus vorhanden zu sein; mit steigender Essigsäurekonzentration nimmt die Adsorption ab (Tabelle 19 und 29).

Bei der Schwefelsäure ist dagegen ein verschiedenes Verhalten von Hautpulver und Gelatine zu verzeichnen. Beim Hautpulver geht die Tanninkonzentration durch ein Minimum, bei Gelatine durch ein Maximum.

Im allgemeinen ist also ein bemerkenswerter Parallelismus im Verhalten von Hautpulver und Gelatine vorhanden, wenn auch in einzelnem Abweichungen eintreten.

IV. TEIL.

Zur Theorie des Gerbens.

Die vorliegenden Untersuchungen erlauben einige Schlüsse über das Wesen der Gerbung zu ziehen. Bekanntlich bezweckt der Gerbprozeß, aus der in Wasser löslichen Haut ein unlösliches Produkt, das Leder, zu erzeugen. Auf welche Weise das erreicht wird, ist prinzipiell gleichgültig. Die Gerbung mit Tannin ist dadurch charakterisiert, daß das Tannin adsorbiert wird. Die Adsorptionsverbindung

[1]) Beiträge zur Kenntnis der wissenschaftlichen Grundlagen der Gerberei, 14. Jahresbericht der Deutschen Gerberschule.

[2]) loc. cit. S. 4.

ist aber noch kein Leder, sondern dasselbe entsteht erst dadurch, daß die Adsorptionsverbindung im Laufe der Zeit eine Veränderung erfährt, die darin besteht, daß das Tannin immer fester gebunden wird.

Das Wasser scheint auch eine wesentliche Rolle zu spielen. Das geht schon daraus hervor, daß Hautpulver aus alkoholischer Tanninlösung kein Tannin adsorbiert. Wenn die Haut unlöslich wird, also zu Leder geworden ist, nimmt sie keinen Gerbstoff mehr auf. Man könnte einwenden, daß sie mit Gerbstoff gesättigt ist, aber es ist nicht einzusehen, weshalb denn vegetabilisch gegerbtes Leder keine mineralischen Gerbstoffe aufnimmt und umgekehrt. Folgender Versuch läßt das noch deutlicher hervortreten. Es wurde eine Hautpulvermenge einen Tag in Formaldehydlösung stehen gelassen. Darauf wurde es mit Alkohol und Aether gewaschen, bis der Formaldehydgeruch verschwunden war. Mit dem so behandelten Hautpulver wurden Adsorptionsversuche gemacht, wobei sich erwies, daß es jetzt viel weniger Tannin adsorbierte. So ergab ein Versuch, bei dem 0,5 g von diesem Hautpulver mit 50 ccm einprozentiger Tanninlösung geschüttelt wurde, nach einem Tage ein $\frac{x}{m}$ von 140, nach vier Tagen 175 und nach zwölf Tagen 180, während unter gleichen Bedingungen, aber ohne Behandlung mit Formaldehyd, das $\frac{x}{m}$ 700 resp. 1600 betragen hätte. Durch die Einwirkung des Formaldehyds war das Hautpulver unlöslich geworden, und dieser Umstand genügte, um die Adsorption des Tannins auf einen ganz geringen Betrag herabzudrücken.

Demnach spricht alles dafür, daß die Adsorption des Tannins durch Hautpulver nur dann größere Beträge erreicht, wenn letzteres in der „löslichen“ Form vorliegt.

Beachtet man das, was über die Fällung von Gelatine durch Tannin gesagt wurde, und den Parallelismus im Verhalten von Gelatine und Hautpulver, so gelangt man zu der Anschauung, daß die Adsorption von Tannin durch Hautpulver eine versteckte Kolloidfällung ist. Bevor das Hautpulver Tannin adsorbieren kann, muß es, offenbar durch Quellen, in einen Zustand übergehen, wo es von dem Gerbstoff gefällt werden kann. Hieraus geht auch ohne weiteres die große Bedeutung des Quellens hervor, das in der Technik eine wichtige Rolle spielt.

Diese Anschauung erklärt ohne Schwierigkeit einige Erscheinungen, die sonst nicht verständlich wären, nämlich den Unterschied im zeitlichen Verlauf der Adsorption durch Gelatine und Hautpulver und die

im Verhältnis zu anderen Stoffen sehr starke Adsorption des Tannins durch Hautpulver.

Bei der Adsorption des Tannins durch Hautpulver beobachtete man, daß die Aufnahme des Tannins recht langsam erfolgte, während bei der Gelatine die adsorbierte Menge sofort nach der Fällung konstant blieb.

Da bei der Gelatine die einzelnen Teilchen frei in der Lösung sind, können sie alle sofort gefällt werden, wenn sie mit Tannin in Berührung kommen. Beim Hautpulver liegen die Verhältnisse anders. Bringt man es mit Tanninlösung zusammen, so quellen zuerst die äußeren Schichten der Fasern auf, worauf sie erst gefällt werden können. Die gefällte Schicht erschwert das Quellen der inneren Schicht und das Hineindiffundieren des Gerbstoffes. Daher ist es leicht einzusehen, daß die Aufnahme des Tannins langsam erfolgen muß.

Auch eine andere Erscheinung kann unter diesem Gesichtspunkte erklärt werden. Vergleicht man die Adsorption von verschiedenen Stoffen durch mehrere Adsorbentien, so wird dabei folgende Regel beobachtet. Die Größe der Adsorption kann für einen Stoff bei verschiedenen Adsorbentien einen sehr großen Unterschied aufweisen, die Reihenfolge, in welcher die verschiedenen Stoffe von einem Adsorbens adsorbiert werden, kehrt immer wieder. Dieses fanden z. B. Freundlich und Losev[1]), die die Adsorption von vielen Farbstoffen durch Kohle, Wolle, Baumwolle und Seide untersucht haben. Hautpulver adsorbiert z. B. organische Säuren viel schwächer als Kohle. Daher hätte man erwarten sollen, daß auch Tannin schwächer adsorbiert wird. Die Erfahrung bestätigt diese Erwartung ganz und gar nicht, denn Hautpulver adsorbiert Tannin viel stärker als Kohle. Es tritt also eine Abweichung von der gewöhnlich beobachteten Regel auf.

Daß diese Regel im allgemeinen aber auch für Hautpulver gilt, wenigstens in dem Falle, wo Stoffe adsorbiert werden, die nicht fällend wirken, geht aus der schon öfter erwähnten Tatsache hervor, daß aromatische Säuren stärker adsorbiert werden von Hautpulver als aliphatische. Auch für Tannin dürfte die Tatsache, daß die Adsorption durch schwach alkalisches oder mit Formaldehyd behandeltes Hautpulver so viele Male schwächer ist, dafür sprechen, daß die Regel in diesem Falle, wo keine Fällung eintreten kann, wahrscheinlich wieder gilt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **59**, 284 (1907).

Auch in einem anderen Falle ist eine Ausnahme vorhanden: Die Adsorption von starken Säuren durch Hautpulver ist nämlich bedeutend stärker als durch Kohle. Aber auch hier ist nicht zu vergessen, daß die Säuren noch andere Einflüsse ausüben, wie überhaupt Säuren und Alkalien tiefgreifende Veränderungen von Kolloiden bewirken. Es sei auch noch darauf hingewiesen, daß gerade die starken Mineralsäuren sich bei der Fällung der Gelatine durch Tannin abnorm verhielten.

Es wurde bereits betont, daß es prinzipiell gleichgültig sei, auf welche Weise das Unlöslichwerden der Haut erzielt wird. So werden auch in der Praxis noch andere Verfahren zur Ledererzeugung angewandt. Während die Gerbung mit Chrom- und Aluminiumsalzen offenbar ähnliche Verhältnisse zeigen wie die Gerbung mit vegetabilischen Gerbstoffen (Tannin), ist das Gerben mit Fetten wahrscheinlich ein rein physikalischer Prozeß, der in einem Umhüllen der Fasern mit einer Fettschicht besteht. Diese Hülle ist es wohl, welche keine Berührung mit Wasser zuläßt und daher die „Unlöslichkeit" der Haut bedingt.

Aber auch rein chemische Prozesse können das Gerben bedingen, wenigstens scheint es bei dem Verfahren von Meunier und Seyewetz[1]) der Fall zu sein. Es besteht in der Einwirkung von Chinon oder Hydrochinon auf Haut, wobei dem Sauerstoff eine ausschlaggebende Rolle zuzukommen scheint. Es ist bemerkenswert, daß bei Gelatine in diesem Falle die Verhältnisse völlig analog liegen, wie Lumière und Seyewetz[2]) angeben.

Worin das Wesen der Formaldehydgerbung liegt, läßt sich zurzeit nicht sagen. Es ist wahrscheinlich, daß es eine chemische Einwirkung ist. Auch auf Gelatine wirkt Formaldehyd ein, sie wird unlöslich und brüchig (Levites[3]), ein Zusatz von Formaldehyd zu Gelatine erhöht ihren Schmelzpunkt (Abegg und P. v. Schroeder[4]), während andere Zusätze ihn erniedrigen.

[1]) Compt. rend. **146**, 987 (1908).

[2]) Bull. Soc. Chim. (3) **35**, 379. Zeitschr. f. wissensch. Photographie, Photochemie und Photophysik **4**, 122.

[3]) Koll.-Zeitschr. **2**, 237 (1908).

[4]) Koll.-Zeitschr. **2**, 85 (1907).

Zusammenfassung.

1. Bei der Untersuchung der Adsorption von Tannin durch Kohle und Tonerde hat sich ergeben, daß
   a) sie in alkoholischer Lösung nach dem allgemeinen Adsorptionsgesetz erfolgt;
   b) in wässeriger Lösung Abweichungen von demselben auftreten, die durch die kolloide Natur der Tanninlösung bedingt sind.
2. Die Aufnahme des Gerbstoffes durch Hautpulver läßt sich durch die Adsorptionsisotherme darstellen.
3. Es besteht anfangs zwischen Hautpulver und Tanninlösung ein Adsorptionsgleichgewicht.
4. Es läßt sich im Laufe der Zeit immer weniger Tannin aus dem Hautpulver auswaschen.
5. Die Adsorption des Tannins durch Hautpulver ist von der kolloiden Natur der letzteren abhängig.
6. Organische Säuren verhindern je nach ihrer Stärke die Fällung der Gelatine durch Tannin, HCl, HNO_3 und H_2SO_4 hingegen nicht.
7. Die Fällung der Gelatine durch Tannin läßt sich durch die Adsorptionsisotherme darstellen.
8. Die fällungsverhindernde Wirkung der Säuren ist verschieden je nach der Vorgeschichte der Gelatine.
9. Die Adsorption des Tannins durch Gelatine ist nicht sehr von der Vorgeschichte der letzteren abhängig.
10. Es besteht ein deutlicher Parallelismus in den Eigenschaften von Hautpulver und Gelatine.
11. Es wurden einige Bemerkungen zur Theorie des Gerbens gemacht.

Es ist mir eine angenehme Pflicht

Herrn Professor Le Blanc

meinen besten Dank für sein freundliches Interesse am Fortgang dieser Arbeit auszusprechen.

Insbesondere drängt es mich

Herrn Dr. Freundlich

für den jederzeit bereitwilligst erteilten Rat und seine sonstige liebenswürdige Unterstützung meinen besten Dank zu sagen.

Vita.

Ich, Johann Theodor von Schroeder, bin geboren in Sassenhof bei Riga (Rußland) am 30. November (12. Dezember) 1884 als Sohn des Dr. med. Ch. von Schroeder, späteren Pastors zu Neuermühlen bei Riga.

Ich bin evangelisch-lutherischer Konfession. Nach dem Besuche einer Vorbereitungsschule in Riga war ich vier Jahre im Privatgymnasium von H. von Eltz, worauf ich ins Stadtgymnasium zu Riga eintrat, das ich Juni 1904 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Darauf bezog ich die Universität Dorpat, die ich nach einem Semester verließ, um von Herbst 1905 an in Leipzig Chemie zu studieren.

Hier besuchte ich die Vorlesungen und Praktika der Herren Dozenten: Beckmann, Le Blanc, Böttger, Fischer, Freundlich, Oettingen, Ostwald, Pfeffer und Wiener.

Buchdruckerei
Albert Hille
Dresden-N.